

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 385**

51 Int. Cl.:
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07869999 .8**
96 Fecha de presentación: **27.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2094741**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Composiciones y componentes para neumáticos que contienen un agente de acoplamiento de mercaptosilano bolqueado**

30 Prioridad:
28.12.2006 US 617659

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2012

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

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

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 381 385 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 y componentes para neumáticos que contienen un agente de acoplamiento de mercaptosilano bloqueado.

5 1. Campo de la invención

Esta invención se refiere a agentes de acoplamiento de azufre y silano para uso en composiciones para neumáticos útiles para componentes de neumáticos que contienen múltiples grupos mercapto bloqueados que están latentes, es decir, se encuentran en un estado de actividad reducida hasta el instante en el que resulta útil activarlos. La invención se refiere también a composiciones y componentes para neumáticos que contienen dichos agentes de acoplamiento de silano, y a la fabricación de elastómeros con cargas minerales, cauchos y materiales de carga inorgánicos que comprenden estos agentes de acoplamiento de silano, así como a la fabricación de los silanos.

2. Antecedentes de la invención

Son conocidos en la técnica los siguientes agentes de acoplamiento con contenido en azufre en elastómeros con cargas minerales que implican silanos con contenido en uno o más de los siguientes tipos de enlace químico:

15 S-H (mercapto), S-S (disulfuro o polisulfuro), C=S (tiocarbonilo) o C(=O)S (tioéster). Los mercaptosilanos tienen una elevada reactividad química con polímeros orgánicos utilizados en elastómeros con cargas minerales y, por lo tanto, efectúan el acoplamiento a cargas sustancialmente reducidas. Sin embargo, estos enlaces químicos entre el agente de acoplamiento y el polímero orgánico son más débiles que los enlaces carbono-carbono del polímero orgánico. Bajo condiciones de uso de elevado estrés y/o de elevada frecuencia, estos enlaces químicos son susceptibles a la rotura y, por lo tanto, a la pérdida del acoplamiento entre el polímero orgánico y el agente de acoplamiento. La pérdida de acoplamiento puede contribuir al desgaste y a la degradación de otras propiedades físicas elastoméricas. La elevada reactividad química de agentes de acoplamiento de mercaptosilano con polímeros orgánicos conduce también a viscosidades inaceptablemente elevadas durante el procesamiento y el curado prematuro (chamuscado). Su carácter indeseable se agrava por su olor. Como resultado, se utilizan otros agentes de acoplamiento menos reactivos tales como los agentes de acoplamiento que contienen los grupos funcionales S-S (disulfuro y polisulfuro), C=S (tiocarbonilo) o C(=O)S (tioéster). Debido a que estos agentes de acoplamiento de silano son menos reactivos con los polímeros orgánicos, requieren niveles de uso mayores y, a menudo, no alcanzan el mismo nivel de unión. De manera similar a los agentes de acoplamiento de mercaptosilano, estos azufre-silanos están unidos al polímero orgánico a través de un enlace C-S.

30 Son conocidos aciltoalquil-silanos tales como $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_{1-3}\text{Si}(\text{OR})_3$ (M.G. Voronkov et al. en *Inst. Org. Khim.*, Irkutsk, Rusia) y $\text{HOC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (patente de EE.UU. n° 3.922.436 expedida a R. Bell et al). Takeshita y Sugawara describen en la patente japonesa JP 63270751 A2, el uso de compuestos representados por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ en composiciones para la parte de contacto con el suelo de neumáticos; sin embargo, estos compuestos no son deseables, debido a que la insaturación α,β con respecto al grupo carbonilo del tioéster tiene el indeseable potencial de polimerizarse durante el proceso de mezclado o durante el almacenamiento.

Yves Bomal y Olivier Durel en la patente australiana AU-A-10082/97 describen el uso en caucho de silanos de la estructura representada por $\text{R}^1_n\text{X}_{3-n}\text{Si}(\text{Alk})_m(\text{Ar})_p\text{-S}(\text{C}=\text{O})\text{-R}$ (fórmula 1P), en que R^1 es fenilo o alquilo; X es halógeno, alcoxi, cicloalcoxi, aciloxi u OH; Alk es alquilo; Ar es arilo; R es alquilo, alqueno o arilo; n es 0 a 2; y m y p son cada uno 0 ó 1, pero ambos no son cero. Además, es conocido que composiciones de las estructuras de la fórmula (1P) deben utilizarse en unión con siloxanos funcionalizados. La técnica anterior no describe ni sugiere el uso de compuestos de la fórmula (1P) en calidad de agentes de acoplamiento de mercaptosilano latentes, ni describe o sugiere el uso de estos compuestos de modo que dieran origen a las ventajas de utilizarlos como una fuente de mercaptosilano latente. Además, estas patentes no describen agentes de acoplamiento que tengan múltiples grupos tioéster en la configuración estereoquímica apropiada para fomentar múltiples enlaces con el polímero orgánico.

Las patentes de EE.UU. n°s 6.608.125; 6.683.135; 6.20439; 6.127.468; 6.777.569; 6.528.673 y 6.649.684, las publicaciones de patente de EE.UU. n°s US20050009955A1, 20040220307A1, 2003020900A1, 20030130388A1, y las solicitudes n°s 11/105916 y 10/128804, y la solicitud de patente europea EP1270657A1 describen el uso de mercaptosilanos bloqueados de la estructura representada por $[[(\text{RO}(=\text{O}))_p\text{-}(\text{G})_k\text{-Y-S}]_k\text{-G}(\text{SiX}_3)_s$, en que Y es un grupo bloqueante polivalente $(\text{Q})_2\text{A}(=\text{E})$ y r es un número entero de 1 a 3 en compuestos de caucho, en tandas patrón de caucho y como un tratamiento en superficie para materiales de carga minerales y la forma de fabricar el silano. A pesar de que estas patentes y solicitudes de patente describen estructuras que poseen más de un grupo mercapto bloqueado, es decir, $r = 2$ ó 3 , no enseñan ni describen las configuraciones estereoquímicas específicas de la estructura G polivalente entre el átomo de silicio y el grupo organo-funcional necesarias para conseguir el enlace múltiple eficaz entre el agente de acoplamiento y el polímero orgánico de esta invención.

Las patentes de EE.UU. nºs 4.519.430 expedida a Ahmad et al. y 4.184.998 expedida a Shippy et al. describen el bloqueo de un mercaptosilano con un isocianato para formar un sólido que se añade a una composición para neumáticos, mercaptano que reacciona en el neumático durante el calentamiento, que podría producirse en cualquier instante durante el procesamiento, debido a que éste es un mecanismo térmico. La finalidad de este silano es evitar el olor a azufre del mercaptosilano, no el de mejorar el procesamiento del neumático. Además de ello, el isocianato utilizado tiene problemas de toxicidad cuando se utiliza para producir el silano y cuando se libera durante el procesamiento del caucho.

La patente de EE.UU. nº 3.957.718 expedida a Porchet et al. describe composiciones que contienen sílice, fenoplastos o aminoplastos y silano tales como xantatos, tioxantatos y ditiocarbamatos; sin embargo, la técnica anterior no describe ni sugiere el uso de estos silanos como agentes de acoplamiento de mercaptosilano latentes, ni sugiere o describe la ventaja de utilizarlos como una fuente de mercaptosilano latente.

Las patentes de EE.UU. nºs. 6.359.046; 5.663.226; 5.780.531; 5.827.912; 5.977.225, 4.709.065; 6.759.545 y el documento WO200400930A1 describen una clase de agentes de acoplamiento de polisulfuro-silano que contienen más de un grupo funcional S-S (disulfuro o polisulfuro) por molécula. Sin embargo, los múltiples enlaces S-S se consiguen separando los grupos funcionales con un radical hidrocarbonado orgánico. En uso, estos grupos S-S se descomponen para formar radicales de azufre que se acoplan al polímero, pero generan especies que contienen sólo un grupo reactivo de azufre por átomo de silicio. Dittrich et al. en las patentes de EE.UU. nºs 5.110.969 y 6.268.421, y Weller et al., superaron este rasgo. Ellos describen estructuras que contienen más de un grupo funcional azufre directamente fijado al átomo de silicio a través de un radical hidrocarbonado cíclico. Los múltiples grupos S-S estaban unidos a átomos de carbono adyacentes y los átomos de silicio estaban directamente fijados a los anillos a través de hidrosilación del alcoxilano a hidrocarburos cíclicos con contenido en vinilo. Sin embargo, estos compuestos contenían anillos de S-S y átomos de carbono, o eran materiales poliméricos en donde los radicales hidrocarbonados con contenido en sililo estaban conectados a través de grupos S-S. Estos agentes de acoplamiento cíclicos o poliméricos se hicieron menos reactivos con los polímeros orgánicos debido a que contenían grupos S-S fijados directamente a carbonos secundarios. La fijación del grupo con contenido en S-S a átomos de carbono secundarios impide estéricamente la reacción de los grupos S-S e inhibe sus reacciones con los polímeros orgánicos.

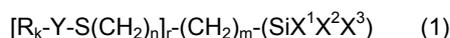
Por lo tanto, existe una necesidad de agentes de acoplamiento latentes que tengan una baja reactividad para afectar al procesamiento de los elastómeros con cargas minerales o cauchos sin chamuscado y que puedan ser activados en el instante deseado para formar múltiples enlaces con el polímero orgánico. Estos múltiples enlaces proporcionan una unión suficiente, de modo que la pérdida de acoplamiento entre el caucho y el agente de acoplamiento se minimiza durante las condiciones de uso con elevado estrés o frecuencia tal como se experimenta por parte de neumáticos, sin exhibir las desventajas tales como las descritas en esta memoria.

El documento US 6.414.061 B1 describe una clase similar de agentes de acoplamiento de polisulfuro-silano con "Y-S" en una segunda posición en la estructura. La estructura G polivalente tiene un enlace directo al átomo de silicio o al átomo de azufre.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se dirige la composición, fabricación y uso de derivados de mercaptosilano bloqueados, especialmente para uso en composiciones para neumáticos en las que más de un grupo mercapto está directamente enlazado al átomo de silicio a través de enlaces carbono-carbono, y en las que el grupo mercapto está bloqueado ("mercaptosilanos bloqueados"), es decir, el átomo de hidrógeno de mercapto está reemplazado por otro grupo (al que se alude aquí en adelante como "grupo bloqueante"). Específicamente, los silanos de la presente invención son mercaptosilanos bloqueados en los que el grupo bloqueante contiene un heteroátomo insaturado o un carbono químicamente unido directamente al azufre a través de un enlace sencillo. Se enseña el uso de estos silanos en la fabricación de cauchos con materiales de carga inorgánicos tales como neumáticos o componentes para neumáticos, en donde los silanos son desbloqueados mediante el uso de un agente desbloqueante durante el proceso de fabricación. También se enseñan los usos de estos silanos en la preparación de tandas patrón y materiales de carga tratados y la fabricación de silanos de este tipo.

Más particularmente, la presente invención se dirige a composiciones de mercaptosilanos bloqueados que comprenden al menos un componente que tiene la estructura química de fórmula (1):



en donde

cada aparición de Y es una especie polivalente $(Q)_2A(=E)$, preferiblemente seleccionada de

-C(=NR¹)-; -SC(=NR¹)-; -SC(=O)-; (-NR¹)C(=O)-; (-NR¹)C(=S)-; -OC(=O)-; -OC(=S)-; -C(=O)-; -SC(=S)-; -C(=S)-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; -OS(=O)₂-; (-NR)S(=O)₂-; -SS(=O)-; -OS(=O)-; (-NR¹)S(=O)-; -SS(=O)₂-; (-S)₂P(=O)-; -(-S)P(=O)-; -P(=O)(-)-; (-S)₂P(=S)-; -(-S)P(=S)-; -P(=S)(-)-; (-NR¹)₂P(=O)-; (-NR)(-S)P(=O)-; (-O)(-NR¹)P(=O)-; (-O)(-

S)P(=O)-; (-O)₂P(=O)-; (-O)P(=O)-; (-NR¹)P(=O)-; (-NR¹)₂P(=S)-; (-NR¹)(-S)P(=S)-; (-O)(-NR¹)P(=S)-; (-O)(-S)P(=S)-; (-O)₂P(=S)-; (-O)P(=S)-; y -(-NR¹)P(=S)-;

en donde cada uno de los átomos (A) fijado al heteroátomo insaturado (E) está fijado al azufre que, a su vez, está enlazado a través de un grupo -(CH₂)_nG(CH₂)_m- al átomo de silicio;

5 cada aparición de R se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno lineales, cíclicos o ramificados, grupos arilo y grupos aralquilo, conteniendo cada uno de los R hasta aproximadamente 18 átomos de carbono;

cada aparición de R¹ se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo, conteniendo cada uno de R¹ hasta aproximadamente 18 átomos de carbono;

10 cada aparición de G se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbonado trivalente o polivalente de 3 a 30 átomos de carbono, derivado mediante sustitución de alcano, alqueno o aralcano, o un grupo heterocarbonado trivalente o polivalente de 2 a 29 átomos de carbono, con la condición de que G contenga una estructura cíclica (anillo);

cada aparición de X¹ se selecciona independientemente de grupos hidrolizables, -Cl,

15 -Br, R¹O-, R¹C(=O)O-; R¹₂C=NO-, R¹₂NO- o R₂N-, en donde cada uno de R¹ es como antes;

cada aparición de X² y X³ se selecciona independientemente de R¹ y X¹ según se definen arriba;

cada aparición de Q se selecciona independientemente de oxígeno, azufre o -(-NR-);

cada aparición de A se selecciona independientemente de carbono, azufre, fósforo o sulfonilo;

cada aparición de E se selecciona independientemente de oxígeno, azufre o NR¹;

20 k es 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r es 2 a 4; z es 0 a 2; con la condición de que si A es fósforo, entonces k es 2.

En otra realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para la preparación del mercaptosilano bloqueado, que comprende hacer reaccionar un tioácido con un hidrocarburo sililado que contiene r dobles enlaces carbono-carbono terminales.

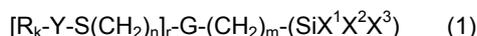
25 En otra realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para la preparación del mercaptosilano bloqueado, que comprende hacer reaccionar una sal de un tioácido con un silano que contiene r grupos haloalquilo, en donde el halógeno está fijado a un átomo de carbono primario.

Todavía en otra realización, la presente invención se dirige a un elastómero con materiales de carga o caucho, mezcla que comprende los mercaptosilanos bloqueados de la presente invención.

30 En otra realización, la presente invención se dirige a un material de carga tratado, en el que el material de carga tratado comprende el mercaptosilano bloqueado de la presente invención.

La presente invención proporciona también una composición para neumáticos, formada al combinar al menos:

un compuesto de fórmula 1:



en donde cada aparición de Y es una especie polivalente (Q)₂A(=E), y en donde

35 el átomo (A) fijado al heteroátomo insaturado (E) está fijado al azufre que, a su vez, está enlazado a través de un grupo -(CH₂)_nG(CH₂)_m- al átomo de silicio;

cada aparición de R se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno lineales, cíclicos o ramificados, grupos arilo y grupos aralquilo, conteniendo cada uno de los R hasta 18 átomos de carbono;

40 cada aparición de G se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbonado trivalente o polivalente de 3 a 30 átomos de carbono, derivado mediante sustitución de alcano, alqueno o aralcano, o un grupo heterocarbonado trivalente o polivalente de 2 a 29 átomos de carbono, con la condición de que G contenga una estructura cíclica (anillo);

45 cada aparición de X¹ se selecciona independientemente de cualquier grupo hidrolizable, -Cl, -Br, R¹O-, R¹C(=O)O-; R¹₂C=NO-, R¹₂NO- o R₂N-, en donde cada uno de R¹ se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo, conteniendo cada uno de los R¹ hasta aproximadamente 18 átomos de carbono;

cada aparición de X² y X³ se selecciona independientemente de los miembros listados para R¹ y X¹;

cada aparición de Q se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y -(-NR-);

cada aparición de A se selecciona independientemente de carbono, azufre, fósforo y sulfonilo;

cada aparición de E se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y NR¹; y

k es 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r es 2 a 4; z es 0 a 2; con la condición de que si A es fósforo, entonces k es 2;

al menos un caucho vulcanizable seleccionado de cauchos naturales, cauchos de poli-isopreno sintéticos, cauchos de poli-isobutileno, cauchos de polibutadieno y cauchos de estireno-butadieno aleatorios (SBR); y

- 5 un material de carga activo que incluye al menos un material de carga activo seleccionado de negros de carbono, sílices, materiales de carga basados en silicio y óxidos de metales presentes en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de las que al menos 10 partes en peso son negro de carbono, sílice o una combinación de los mismos; y

- 10 en donde la composición para neumáticos se formula de modo de que sea vulcanizable para formar una mezcla de componentes para neumáticos con una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95 y una temperatura de transición vítrea T_g (Eⁿ_{máx}) no menor que -80°C y no mayor que 0°C.

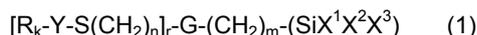
La presente invención se dirige también a neumáticos, de los que al menos un componente comprende composiciones para neumáticos curadas, obtenidas a partir de composiciones de caucho de acuerdo con la presente invención.

- 15 La presente invención se dirige también a componentes para neumáticos, curados y no curados, que incluyen, pero no se limitan a partes de contacto con el suelo de neumáticos, incluido cualquier componente para neumáticos producido a partir de cualquier composición que incluya al menos un silano.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Estructuras de silano

- 20 Los mercaptosilanos bloqueados de la presente invención se pueden representar por la fórmula (1):



en donde

cada aparición de Y es una especie polivalente (Q)_zA(=E), preferiblemente seleccionada de:

- 25 -C(=NR¹)-; -SC(=NR¹)-; -SC(=O)-; (-NR¹)C(=O)-; (-NR¹)C(=S)-; -OC(=O)-; -OC(=S)-; -C(=O)-; -SC(=S)-; -C(=S)-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; -OS(=O)₂-; (-NR)S(=O)₂-; -SS(=O)-; -OS(=O)-; (-NR¹)S(=O)-; -SS(=O)₂-; (-S)₂P(=O)-; (-S)P(=O)-; -P(=O)(-)₂-; (-S)₂P(=S)-; (-S)P(=S)-; -P(=S)(-)₂-; (-NR¹)₂P(=O)-; (-NR)(-S)P(=O)-; (-O)(-NR¹)P(=O)-; (-O)(-S)P(=O)-; (-O)₂P(=O)-; (-O)P(=O)-; (-NR¹)P(=O)-; (-NR¹)₂P(=S)-; (-NR¹)(S)P(=S)-; (-O)(-NR¹)P(=S)-; (-O)(-S)P(=S)-; (-O)₂P(=S)-; (-O)P(=S)-; y -(-NR¹)P(=S)-;

- 30 en donde cada uno de los átomos (A) fijado al heteroátomo insaturado (E) está fijado al azufre que, a su vez, está enlazado a través de un grupo -(CH₂)_nG(CH₂)_m- al átomo de silicio;

cada aparición de R se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno lineales, cíclicos o ramificados, grupos arilo y grupos aralquilo, conteniendo cada uno de los R de 1 a 18 átomos de carbono;

cada aparición de R¹ se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo, conteniendo cada uno de R¹ de 1 a 18 átomos de carbono;

- 35 cada aparición de G se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbonado trivalente o polivalente de 3 a 30 átomos de carbono, derivado mediante sustitución de alcano, alqueno o aralcano, o un grupo heterocarbonado trivalente o polivalente de 2 a 29 átomos de carbono, con la condición de que G contenga una estructura cíclica (anillo);

- 40 cada aparición de X¹ se selecciona independientemente de cualquiera de los grupos hidrolizables, -Cl, -Br, R¹O-, R¹C(=O)O-; R¹₂C=NO-, R¹₂NO- o R₂N-, en donde cada uno de R¹ es como antes;

cada aparición de X² y X³ se selecciona independientemente de R¹ y X¹ según se definen arriba;

cada aparición de Q se selecciona independientemente de oxígeno, azufre o -(-NR-);

cada aparición de A se selecciona independientemente de carbono, azufre, fósforo o sulfonilo;

cada aparición de E se selecciona independientemente de oxígeno, azufre o NR¹;

- 45 k es 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r es 2 a 4; z es 0 a 2; con la condición de que si A es fósforo, entonces k es 2.

El término "heterocarbono", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere cualquier estructura hidrocarbonada en la que el enlace carbono-carbono en la cadena principal está interrumpido mediante unión a heteroátomos tales como átomos de nitrógeno, azufre, fósforo y/u oxígeno, o en la que el enlace carbono-carbono en la cadena principal está interrumpido mediante unión a grupos de átomos que contienen nitrógeno y/u oxígeno tal como cianurato (C₃N₃).

- Grupos heterocarbonados también se refieren a cualquier hidrocarburo en el que un hidrógeno o dos o más hidrógenos unidos a carbono están reemplazados con un átomo de oxígeno o nitrógeno tal como una amina primaria (-NH₂) y oxo (=O). Así, G incluye, pero no se limita a un hidrocarburo ramificado, de cadena lineal, que contiene al menos una estructura de anillo, hidrocarburos alifáticos cíclicos y/o policíclicos que contienen opcionalmente una
- 5 funcionalidad éter a través de átomos de oxígeno, cada uno de los cuales está unido a dos átomos de carbono separados, una funcionalidad amina terciaria a través de átomos de nitrógeno, cada uno de los cuales está unido a tres átomos de carbono separados, y/o grupos cianurato (C₃N₃); hidrocarburos aromáticos; y arenos derivados mediante sustitución de los componentes aromáticos antes mencionados con grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y/o aralquilo ramificados o de cadena lineal.
- 10 Tal como se utiliza en esta memoria “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 que el punto de sustitución puede estar en un doble enlace carbono-carbono o en otra parte en el grupo; y “alquinilo” incluye cualquier grupo alquinilo lineal, ramificado o cíclico que contiene uno o más triples enlaces carbono-carbono y, opcionalmente, también uno o más dobles enlaces carbono-carbono, así como en donde el punto de sustitución
- 15 puede encontrarse en un triple enlace carbono-carbono, un doble enlace carbono-carbono o en otra parte en el grupo. Ejemplos específicos de alquilos incluyen metilo, etilo, propilo, isobutilo. Ejemplos específicos de alquenilos incluyen vinilo, propenilo, alilo, metalilo, etilidenil-norbornano, etiliden-norbornilo, etilidenil-norborneno y etiliden-norbornenilo. Ejemplos específicos de alquinilos incluyen acetilenilo, propargilo y metilacetilenilo.
- Tal como se utiliza en esta memoria, “arilo” incluye cualquier hidrocarburo aromático del que se ha separado un átomo de hidrógeno; “aralquilo” incluye cualquiera de los grupos alquilo antes mencionados en los que uno o más átomos de hidrógeno han sido sustituidos por el mismo número de sustituyentes arilo iguales y/o diferentes (tal como se definen en esta memoria); y “arenilo” incluye cualquiera de los grupos arilo antes mencionados, en los que uno o más átomos de hidrógeno han sido sustituidos por el mismo número de sustituyentes alquilo iguales y/o diferentes (según se definen en esta memoria). Ejemplos específicos de arilos incluyen fenilo y naftalenilo. Ejemplos
- 20 específicos de aralquilos incluyen bencilo y fenetilo. Ejemplos específicos de arenilos incluyen toliilo y xililo.
- Tal como se utiliza en esta memoria, “alquilo cíclico”, “alquenilo cíclico” y “alquinilo cíclico” incluyen también estructuras bicíclicas, tricíclicas y cíclicas superiores, así como las estructuras cíclicas antes mencionadas, adicionalmente sustituidas con grupos alquilo, alquenilo y/o alquinilo. Ejemplos representativos incluyen norbornilo, norbornenilo, etilnorbornilo, etilnorbornenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, ciclohexilciclohexilo y cicloclodecatrienilo.
- 30 Un ejemplo representativo de los grupos funcionales (-YS-) presentes en los silanos de la presente invención incluyen éster de tiocarboxilato, -C(=O)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiocarboxilato”); ditiocarboxilato, -C(=S)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de ditiocarboxilato”); éster de tiocarbonato, -OC(=O)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiocarbonato”); éster de ditiocarbonato, -SC(=O)S- y -OC(=S)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un
- 35 “silano de éster de ditiocarbonato”); éster de tritiocarbonato, -SC(=S)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tritiocarbonato”); éster de ditiocarbamato, (-N-)C(=S)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de ditiocarbamato”); éster de tiosulfonato, -S(=O)₂S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiosulfonato”); éster de tiosulfato, -OS(=O)₂S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiosulfato”); éster de tiosulfamato, (-N-)S(=O)₂S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiosulfamato”); éster de tiosulfinato, -S(=O)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiosulfinato”); éster de tiosulfito, -OS(=O)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiosulfito”); éster de tiosulfinato, (-N-)S(=O)S- (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiosulfinato”); éster de tiofosfato, P(=O)(O-)₂(S-) (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiofosfato”); éster de ditiofosfato, P(=O)(O-)(S-)₂ o P(=S)(O-)₂(S-) (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de ditiofosfato”); éster de tritiofosfato, P(=O)(S-)₃ o P(=S)(O-)(S-)₂ (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tritiofosfato”); éster de tetratiofosfato, P(=S)(S-)₃ (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tetratiofosfato”); éster de tiofosfamato, -P(=O)(-N-)(S-) (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiofosfamato”); éster de ditiofosfamato, -P(=S)(-N-)(S-) (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de ditiofosfamato”); éster de tiofosforoamidato, (-N-)P(=O)(O-)(S-) (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tiofosforoamidato”); éster de ditiofosforoamidato, (-N-)P(=O)(S-)₂ o (-N-)P(=S)(O-)(S-) (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de ditiofosforoamidato”); éster de tritiofosforoamidato, (-N-)P(=S)(S-)₂ (cualquier silano con este grupo funcional es un “silano de éster de tritiofosforoamidato”).
- 50 Ejemplos representativos de X¹ incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, hidroxilo, cloro y acetoxi. Ejemplos representativos de X² y X³ incluyen los ejemplos representativos listados anteriormente para X¹, así como metilo, etilo, propilo, isopropilo, sec-butilo, fenilo, vinilo, ciclohexilo y alquilo de cadena lineal superior tal como butilo, hexilo, octilo, laurilo y octadecilo.
- Ejemplos representativos de G trisustituido incluyen cualquiera de las estructuras derivables de vinilnorborneno y tales como -CH₂CH₂-norbornilo=, -CH(CH₃)-norbornilo=, CH₂(CH-)-norbornilo-, -CH₂CH₂-ciclohexilo=, -CH(CH₃)-

ciclohexilo= y $-\text{CH}_2(\text{CH})\text{-ciclohexilo-}$; cualquiera de las estructuras derivables de limoneno tales como $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_8=)\text{CH}_3]$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_8\text{-})\text{CH}_3]$ y $-\text{CH}_2(\text{C-})(\text{CH}_3)[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_9\text{-})\text{CH}_3]$, en que la notación C_6H_9 indica isómeros del anillo de ciclohexano que carecen de sustitución en la posición 2, y en que C_6H_8 designa el anillo de ciclohexeno 1,4-disustituido; cualquiera de las estructuras con contenido en vinilo derivables de trivinilciclohexano tales como $-\text{CH}_2(\text{CH-})(\text{vinil C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ y $-\text{CH}_2(\text{CH-})(\text{vinil C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$; cualquiera de las estructuras derivables de trivinilciclohexano tales como $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}]_2$ y $\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}]_3$, en que la notación C_6H_9 indica cualquier isómero del anillo de ciclohexano trisustituido; cualquier estructura derivable mediante trisustitución de ciclopentano, tetrahidrociclopentadieno, ciclohexano, ciclodecano, ciclododecano, cualquiera de los ciclododecenos, cualquiera de los ciclododecadienos, cicloheptano, cualquiera de los cicloheptenos y cualquiera de los cicloheptadienos; cianurato trisustituido, piperazina, ciclohexanona y ciclohexenona; y cualquier estructura derivable mediante benceno trisustituido, tolueno, xileno, mesitileno y naftaleno.

Ejemplos representativos de G tetrasustituido incluyen cualquiera de las estructuras derivables de vinilnorborno o vinilciclohexeno tales como $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{-norborno=}$ y $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{-ciclohexilo=}$; cualquiera de las estructuras derivables de limoneno tal como

$-\text{CH}_2(\text{C-})(\text{CH}_3)[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_8=)\text{CH}_3]$, en donde la notación C_6H_8 indica el anillo de ciclohexeno 1,4-disustituido; cualquiera de las estructuras con contenido en vinilo derivables de trivinilciclohexano tal como $-\text{CH}_2(\text{CH-})(\text{vinil C}_6\text{H}_9)\text{CH-CH}_2\text{-}$, en que la notación C_6H_9 indica cualquier isómero del anillo de ciclohexano trisustituido; cualquiera de las estructuras derivables de trivinilciclohexano tal como $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}]_2$, $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]_2$ y $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}][\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]$, en donde la notación C_6H_9 indica cualquier isómero del anillo de ciclohexano trisustituido; y cualquier estructura derivable mediante tetrasustitución de ciclopentano, tetrahidrociclopentadieno, ciclohexano, ciclodecano, ciclododecano, cualquiera de los ciclododecenos, cualquiera de los ciclododecadienos, cicloheptano, cualquiera de los cicloheptenos y cualquiera de los cicloheptadienos; y cualquier estructura derivable mediante tetrasustitución de benceno, tolueno, xileno, mesitileno y naftaleno.

Ejemplos representativos de G pentasustituido incluyen cualquiera de las estructuras derivables de trivinilciclohexano, tales como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})(\text{CH}_2)\text{-}]_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}]_2$ y $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}]_3$, en que la notación C_6H_9 indica cualquier isómero del anillo de ciclohexano trisustituido; y cualquier estructura derivable por pentasustitución o hexasustitución de ciclododecano.

Ejemplos representativos de R incluyen hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, dodecilo, octadecilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, fenetilo, metalilo y alilo.

En otra realización de la presente invención representada por la fórmula (1), en donde cada aparición de Y es una especie polivalente $(\text{Q})_2\text{A}(=\text{E})$, cada aparición de Q se selecciona independientemente de oxígeno, azufre o NR^1 , y A es carbono y E se selecciona independientemente de oxígeno, azufre o NR^1 . Ejemplos representativos se seleccionan, pero no se limitan al grupo $-\text{C}(=\text{NR})\text{-}$; $-\text{SC}(=\text{NR})\text{-}$; $-\text{NR}^1\text{C}(\text{NR}^1)\text{-}$; $-\text{C}(=\text{O})\text{-}$; $-\text{SC}(=\text{O})\text{-}$; $-\text{OC}(=\text{O})\text{-}$; $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{O})\text{-}$; y $-\text{C}(=\text{S})\text{-}$; $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{S})\text{-}$; $-\text{SC}(=\text{S})\text{-}$.

En otra realización de la presente invención representada por la fórmula (1), Y es

$-\text{C}(=\text{O})\text{-}$.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de m es 2-4 y n es 1-4.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de m es 2-4 y n es 2-4.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de m es 2 y n es 2.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de G es un hidrocarburo sustituido que contiene al menos un anillo y de 1 a 18 átomos de carbono.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de G se selecciona de ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclododecano y benceno sustituido.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de R es un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 8 átomos de carbono.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de R se selecciona de hidrógeno, metilo, metilo y propilo.

Todavía en otra realización de la presente invención, la suma de los átomos de carbono dentro de los grupos R dentro de la molécula es de 2 a 16, más preferiblemente de 6 a 14. Esta cantidad de carbonos en el grupo R facilita la dispersión del material de carga inorgánico en los polímeros orgánicos y puede afectar a la velocidad de curado, mejorando con ello el equilibrio de propiedades en el caucho con materiales de carga curado.

En otra realización de la presente invención, cada aparición de G se selecciona de un grupo que consiste en un ciclohexano o benceno trisustituido, R es un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 8 átomos de carbono, $r = 2$ y $m = 1$

ó 2, y n = 1 ó 2.

Ejemplos representativos de los silanos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a cualquier isómero de 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopentil)benceno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxohexil)benceno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxoheptil)benceno, 1-(2-tripropoxisililmetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopentil)benceno, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxopentil)benceno, 1-(2-dietoximetilsililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopentil)benceno, 4-(2-dietoximetilsililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxopentil)benceno, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxopentil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(2-tia-3-oxopentil)ciclohexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(2-tia-3-oxopentil)ciclohexano, 4-(2-dietoximetilsililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano, 4-(2-dietoximetilsililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclohexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano, 4-(2-dietoximetilsililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-5-aza-5-metildodecil)ciclohexano, (2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3,5-ditia-4-oxododecil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopentil)mesitileno y 6-(2-trietoxisililpropil)-2,2-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexanona, y mezclas de los mismos.

El término "caucho" incluye elastómeros naturales o sintéticos, incluidos cauchos de poliisopreno, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno y cauchos de estireno-butadieno.

En otra realización se pueden utilizar mezclas de diversos mercaptosilanos bloqueados, incluidos aquellos en donde los métodos sintéticos dan como resultado una distribución de diversos silanos o en donde se utilizan mezclas de mercaptosilanos bloqueados para sus diversas funcionalidades de bloqueo o lábiles. Además de ello, se entiende que los hidrolizados parciales de estos mercaptosilanos bloqueados (es decir, mercaptosiloxanos bloqueados), también pueden ser abarcados por los mercaptosilanos bloqueados de esta memoria, debido a que estos hidrolizados parciales serán un producto secundario de la mayoría de los métodos de fabricación del mercaptosilano bloqueado o pueden producirse tras el almacenamiento del mercaptosilano bloqueado, especialmente en condiciones húmedas.

Todavía en otra realización, el silano, si es líquido, se puede cargar sobre un soporte tal como un polímero poroso, negro de carbono, material de carga silíceo o sílice, de modo que se encuentre en forma sólida para el suministro al caucho o composición de cauchos o composición para neumáticos. El silano puede reaccionar con los grupos de superficie del material silíceo o sílice, especialmente si la mezcla de silano y material de carga se calienta hasta aproximadamente 50 a 150 grados C a la presión atmosférica o presiones reducidas.

Fabricación de silanos

Una realización de la presente invención incluye un método para la preparación de mercaptosilanos bloqueados, que puede implicar la incorporación directa del grupo tioéster en un silano mediante la adición del tioácido a través de un doble enlace carbono-carbono. La reacción es la adición en los radicales libres de un tioácido a través de un doble enlace carbono-carbono de un silano alqueno-funcional, catalizada mediante luz UV, calor o el iniciador de radicales libres apropiado, en que, si el tioácido es un ácido tiocarboxílico, los dos reactivos se ponen en contacto uno con otro de modo que se asegure que cualquier reactivo que se añada al otro reaccione sustancialmente antes de que prosiga la adición. La reacción se puede llevar a cabo mediante calentamiento o sometiendo a reflujo mezclas del silano alqueno-funcional y el tioácido. Previamente se han descrito aspectos en la patente de EE.UU. nº 3.692.812 y por parte de G.A. Gornowicz et al., en J. Org. Chem. (1968), 33(7), 2918-24.

La reacción no catalizada puede producirse a temperaturas tan bajas como 105°C, pero a menudo falla. La probabilidad de éxito aumenta con la temperatura y se vuelve alta cuando la temperatura supera los 160°C. La reacción puede realizarse de manera fiable, y la reacción se puede llevar ampliamente hasta su compleción utilizando radiación UV o un catalizador. Con un catalizador, se puede hacer que la reacción se produzca a temperaturas inferiores a 90°C. Catalizadores apropiados son iniciadores de radicales libres, p. ej. aire, peróxidos, preferiblemente peróxidos orgánicos, y compuestos azo. Ejemplos de iniciadores de peróxido incluyen perácidos tales como ácidos perbenzoico y peracético; ésteres de perácidos; hidroperóxidos tales como hidroperóxido de t-butilo; peróxidos tales como di(peróxido de t-butilo); y peroxi-acetales y cetales tales como 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, o cualquier otro peróxido. Ejemplos de iniciadores azo incluyen azobisisobutironitrilo (AIBN), 1,1-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (VAZO, producto de DuPont); y azo-terc-butano. La reacción se puede realizar calentando una mezcla del silano alqueno-funcional y del tioácido con el catalizador. Es preferible que la reacción global se realice sobre una base equimolar o próxima a la equimolar para obtener las conversiones más elevadas. La reacción es lo suficientemente exotérmica de modo que tiende a conducir a un rápido incremento de la temperatura hasta reflujo, seguido de un reflujo vigoroso a medida que la reacción se inicia y continúa rápidamente. Esta reacción vigorosa puede conducir a rebosamientos por ebullición peligrosos para cantidades mayores. Reacciones secundarias, contaminación y pérdida de rendimiento pueden resultar también de reacciones no controladas. La

reacción puede controlarse eficazmente añadiendo cantidades parciales de un reactivo a la mezcla de reacción, iniciando la reacción con el catalizador, permitiendo que la reacción siga su curso ampliamente hasta compleción y luego añadiendo el resto del reactivo, ya sea como una adición única o en forma de múltiples aditivos. Las concentraciones iniciales y la tasa de adición y el número de adiciones subsiguientes del reactivo deficiente dependen del tipo y cantidad del catalizador utilizado, la escala de la reacción, la naturaleza de los materiales de partida y la capacidad del aparato para absorber y disipar calor. Una segunda manera de controlar la reacción implicaría la adición continua de un reactivo al otro con la adición continua concomitante de catalizador. Independientemente de que se utilice una adición continua o secuencial, el catalizador se puede añadir solo y/o premezclado con uno o los dos reactivos o combinaciones de los mismos. Se prefieren dos métodos para reacciones que impliquen un tioácido tal como ácido tiocarboxílico, y silanos alqueno-funcionales que contienen dobles enlaces carbono-carbono terminales. El primero implica llevar inicialmente el silano alqueno-funcional a una temperatura de 160°C a 180°C, o a reflujo, a aquella temperatura que sea menor. La primera porción de tioácidos se añade a una velocidad como para mantener un reflujo vigoroso, pero controlado. Para silanos alqueno-funcionales con puntos de ebullición superiores a 100°C hasta 120°C, este reflujo resulta ampliamente del punto de ebullición relativamente bajo de tioácido (88°C a 92°C, dependiendo de la pureza) con relación a la temperatura del silano alqueno-funcional. Al completarse la adición, la tasa de reflujo remite rápidamente. A menudo, se acelera de nuevo en el espacio de varios minutos, especialmente si se utiliza un silano alqueno-funcional con un punto de ebullición superior a 120°C, cuando se inicia la reacción. Si no se inicia en el espacio de 10 a 15 minutos, el inicio se puede conseguir mediante la adición de catalizador. El catalizador preferido es di(peróxido de t-butilo). La cantidad apropiada de catalizador es de 0,2 a 2 por ciento, preferiblemente de 0,5 a 1 por ciento de la masa total de la mezcla a la que se añade el catalizador. La reacción se inicia típicamente en el espacio de unos pocos minutos, según se evidencia por un incremento en la velocidad de reflujo. La temperatura de reflujo aumenta gradualmente a medida que prosigue la reacción. Luego se añade la siguiente porción de tioácido y se repite la secuencia de etapas antes mencionada. El número preferido de adiciones de tioácido para cantidades de reacción totales de aproximadamente uno a aproximadamente cuatro kilogramos es de dos, utilizándose aproximadamente un tercio del tioácido total utilizado en la primera adición y el resto en la segunda. Para cantidades totales en el intervalo de aproximadamente cuatro a diez kilogramos se prefiere un total de tres adiciones de tioácido, siendo la distribución de aproximadamente 20 por ciento del total utilizado en la primera adición, aproximadamente 30 por ciento en la segunda adición y el resto en la tercera adición. Para escalas mayores que implican tioácido y silanos alqueno-funcionales es preferible utilizar más de un total de tres adiciones de tioácido y, más preferiblemente, añadir los reactivos en el orden inverso. Inicialmente, la cantidad total de tioácido se lleva a reflujo. A esto le sigue la adición continua del silano alqueno-funcional al tioácido a una velocidad tal que se consiga una velocidad de reacción uniforme, pero vigorosa. El catalizador, preferiblemente di(peróxido de t-butilo), se puede añadir en pequeñas porciones durante el curso de la reacción o en forma de un flujo continuo. Lo mejor es acelerar la velocidad de la adición de catalizador a medida que prosigue la reacción hasta la compleción para obtener los rendimientos más elevados de producto para la menor cantidad de catalizador requerida. La cantidad total de catalizador utilizada debería ser de 0,5 a 2 por ciento de la masa total de reactivos utilizada. Cualquiera que sea el método utilizado, la reacción es seguida por un proceso de separación por arrastre en vacío para separar los componentes volátiles y el tioácido y silano que no hayan reaccionado. El producto se puede purificar mediante destilación.

En otra realización de la presente invención, la reacción se realiza entre una sal de metal alcalino de un tioácido con un haloalquilsilano. La primera etapa implica la preparación de una sal del tioácido. Se prefieren derivados de metales alcalinos, siendo el derivado de sodio el más preferido. Estas sales se prepararían en forma de disoluciones en disolventes en los que la sal es apreciablemente soluble, pero suspensiones de las sales en forma de sólidos en disolventes en las que las sales son sólo ligeramente solubles también son una opción viable. Son útiles alcoholes tales como propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y t-butanol y, preferiblemente, metanol y etanol, debido a que las sales de metales alcalinos son ligeramente solubles en ellos. En los casos en los que el producto deseado sea un alcoxisilano, es preferible utilizar un alcohol que corresponda al grupo alcoxi del silano para evitar la transesterificación del éster de silicio. Alternativamente, se pueden utilizar disolventes no próticos. Ejemplos de disolventes apropiados son éteres o poliéteres tales como glima, diglima y dioxanos; N,N-dimetilformamida; N,N-dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; N-metilpirrolidinona; o hexametilfosforoamida. Una vez que se ha preparado una disolución, suspensión o combinación de las mismas de la sal del tioácido, la segunda etapa consiste en hacer reaccionar la misma con el haloalquilsilano apropiado. Esto se puede conseguir agitando una mezcla del haloalquilsilano con la disolución, suspensión o combinación de la misma de la sal del tioácido, a temperaturas que corresponden al intervalo líquido del disolvente durante un período de tiempo suficiente para completar esencialmente la reacción. Temperaturas preferibles son aquellas a las que la sal es apreciablemente soluble en el disolvente y a las que la reacción prosigue a una velocidad aceptable sin excesivas reacciones secundarias. Con reacciones que parten de cloroalquilsilanos en los que el átomo de cloro no es alílico ni bencílico, temperaturas preferibles se encuentran en el intervalo de 60°C a 160°C. Los tiempos de reacción pueden oscilar entre una o varias horas hasta varios días. Para disolventes de alcohol en los que el alcohol contiene cuatro átomos de carbono o menos, la temperatura más preferida es o está próxima al reflujo. Cuando se utiliza diglima como un disolvente, la temperatura más preferida está en el intervalo de 70°C a 120°C, dependiendo de la sal de tioácido utilizada, si el

haloalquilsilano es un bromoalquilsilano o un cloroalquilsilano en el que el átomo de cloro es alílico o bencílico, son apropiadas reducciones de temperatura de 30°C a 60°C con relación a las apropiadas para cloroalquilsilanos no bencílicos o no alílicos, debido a la mayor reactividad del grupo bromo. Se prefieren bromoalquilsilanos frente a cloroalquilsilanos debido a su mayor reactividad, temperaturas menores requeridas y una mayor facilidad de filtración o centrifugación del co-producto haluro de metal alcalino. Sin embargo, esta preferencia se puede anular por el menor coste de los cloroalquilsilanos, especialmente para los que contengan el halógeno en la posición alílica o bencílica. Para reacciones entre cloroalquiletoxisilanos de cadena lineal y tiocarboxilatos de sodio para formar etoxisilanos de éster de tiocarboxilato, es preferible utilizar etanol a reflujo durante 10 a 20 horas si en el producto es aceptable 5 a 20 por ciento de mercaptosilano. De otro modo, diglima sería una elección excelente, en la que la reacción ocurriría preferiblemente en el intervalo de 80°C a 120°C durante una a tres horas. Tras completarse la reacción, las sales y el disolvente deberían ser separados y el producto podría ser destilado para conseguir una mayor pureza.

Si la sal del tioácido a utilizar no está comercialmente disponible, su preparación se puede conseguir uno de dos métodos descritos más abajo como Método A y Método B. El Método A implica añadir al tioácido el metal alcalino o una base derivada del metal alcalino. La reacción prosigue a temperatura ambiente. Bases apropiadas incluyen alcóxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos. Para preparar los derivados de metales alcalinos se pueden utilizar disolventes tales como tolueno, xileno, benceno, hidrocarburos alifáticos, éteres y alcoholes. En el Método B, cloruros de ácido o anhídridos de ácido se convertirían directamente en la sal del tioácido mediante reacción con el sulfuro o hidrosulfuro de metal alcalino. Están disponibles sulfuros o hidrosulfuros de metales alcalinos hidratados o parcialmente hidratados; sin embargo, se prefieren sulfuros o hidrosulfuros de metales alcalinos anhidros o casi anhidros. Sin embargo, se pueden utilizar materiales hidratados, pero con una pérdida en el rendimiento y en la formación de sulfuro de hidrógeno como un co-producto. La reacción implica la adición del cloruro de ácido o anhídrido de ácido a la disolución o suspensión del sulfuro y/o hidrosulfuro de metal alcalino y el calentamiento a temperaturas que oscilan entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente durante un período de tiempo lo suficientemente amplio como para completar la reacción, según se evidencia por la formación de las sales del co-producto.

Si la sal de metal alcalino del tioácido se prepara de modo que esté presente un alcohol, ya sea debido a que se utilice como un disolvente o debido a que se forme, por ejemplo, mediante la reacción de un tioácido con un alcóxido de metal alcalino, puede ser deseable separar el alcohol si se desea un producto con bajo contenido en mercaptosilano. En este caso, sería necesario separar el alcohol antes de la reacción de la sal del tioácido con el haloalquilsilano. Esto podría realizarse mediante destilación o evaporación. Alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y t-butanol se separan preferiblemente mediante destilación azeotrópica con benceno, tolueno, xileno o hidrocarburos alifáticos. Se prefieren tolueno y xileno.

Los mercaptosilanos bloqueados descritos en esta memoria son útiles como agentes de acoplamiento para polímeros orgánicos (es decir, cauchos) y materiales de carga que incluyen, pero no se limitan a materiales de carga inorgánicos. Los mercaptosilanos bloqueados son únicos, debido a que la elevada eficacia del grupo mercapto se puede utilizar sin efectos secundarios perjudiciales, típicamente asociados con el uso de mercaptosilanos tales como una elevada viscosidad de procesamiento, una dispersión del material de carga menor que la deseable, un curado prematuro (chamuscado) y olor. Estos beneficios se consiguen debido a que el grupo mercapto es inicialmente no reactivo debido al grupo bloqueante. El grupo bloqueante evita, esencialmente, que el silano se acople al polímero orgánico durante la mezcla del caucho. Generalmente, en esta fase del proceso de mezcla sólo puede producirse la reacción del grupo silano-SiX¹X²X³ con el material de carga. Así, durante la mezclado se excluye el acoplamiento sustancial del material de carga al polímero, minimizando con ello el curado prematuro (chamuscado) indeseable y el aumento indeseable asociado de la viscosidad. Se pueden conseguir mejores propiedades del caucho con materiales de carga curado tales como un equilibrio de un módulo y resistencia a la abrasión elevados, debido a la evitación de un curado prematuro.

El número de grupos metileno entre el silicio y el grupo G, designado por m, y de azufre (mercaptano bloqueado) y grupo G, designado por n, mejora el acoplamiento debido a que el grupo metileno mitiga interacciones estéricas excesivas entre el silano y el material de carga y el polímero. Dos grupos metileno sucesivos mitigan incluso adicionalmente interacciones estéricas y también añaden flexibilidad a la estructura química del silano, potenciando con ello su capacidad de acomodar las restricciones posicionales y orientativas impuestas por las morfologías de las superficies tanto del caucho como del material de carga en la interfase, al nivel molecular. La flexibilidad del silano resulta crecientemente importante a medida que el número total de átomos de silicio y azufre unidos a G aumenta de 3 a 4 y más allá. Estructuras más estrechas que contienen átomos de carbono secundarios y, especialmente, terciarios; estructuras de anillo; y, especialmente, estructuras aromáticas en G cercanas al silicio y/o azufre son más rígidas y no pueden orientarse fácilmente para encontrarse con sitios de unión disponibles en la sílice y el polímero. Esto tendería a dejar grupos azufre no ligados al polímero, reduciendo con ello la eficacia mediante la cual se consigue el principio de múltiple unión de silano a polímero a través de múltiples grupos mercapto bloqueados sobre el silano.

El grupo G del que emana silicio y grupo mercapto bloqueado a través de uno o más grupos metileno procedentes de una estructura cíclica mejora también el acoplamiento debido a la geometría de la estructura cíclica que separa de forma natural los grupos emanantes uno de otro. Esto les impide estorbarse mutuamente y también les obliga a orientarse en direcciones divergentes, de modo que el silicio puede unirse al material de carga, mientras que el azufre se une a la fase del polímero. Estructuras cíclicas aromáticas para G son muy rígidas. Así, a pesar de que éstas dirigen al silicio y al grupo mercapto bloqueado en direcciones divergentes, su rigidez limita la libertad de orientación. Las estructuras G cíclicas alifáticas, debido a que no contienen los dobles enlaces conjugados, son más flexibles. Estas combinan las ventajas de orientaciones de silicio y azufre divergentes procedentes de una estructura cíclica y la flexibilidad de la estructura cíclica alifática.

También, sin estar ligados por la teoría, compuestos de la presente invención incluyen una estructura de núcleo en Y. Se piensa que esta estructura de núcleo en Y permite la unión del polímero en dos puntos diferentes o la reticulación en dos cadenas polímeras diferentes, y también permite la fijación, tal como mediante unión, a un material de carga.

Una realización de la presente invención es una composición de caucho, que comprende:

- a) un mercaptosilano bloqueado de fórmula 1;
- b) un polímero orgánico;
- c) un material de carga; y, opcionalmente,
- d) otros aditivos y agentes de curado.

Otra realización implica el uso de estos mercaptosilanos bloqueados de la presente invención. Uno o más de los mercaptosilanos bloqueados se mezclan con el polímero orgánico antes, durante o después de la mezcla del material de carga en el polímero orgánico. En una realización preferida, los silanos se añaden antes o durante la mezcla del material de carga en el polímero orgánico, debido a que estos silanos facilitan y mejoran la dispersión del material de carga. La cantidad total de silano presente en la combinación resultante debería ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 25 partes en peso por cada cien partes en peso de polímero orgánico (phr), más preferiblemente 1 a 10 phr. Los materiales de carga se pueden utilizar en cantidades que oscilen entre aproximadamente 5 y 120 phr, más preferiblemente de 25 a 110 phr, o de 25 a 105 phr.

Cuando se desea la reacción de la mezcla para acoplar el material de carga al polímero, se añade un agente desbloqueante a la mezcla para desbloquear al mercaptosilano bloqueado. El agente desbloqueante puede añadirse en cantidades que oscilen entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 phr, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3 phr. Si están presentes alcohol o agua (como es lo habitual) en la mezcla, se puede utilizar un catalizador (p. ej., aminas terciarias, ácidos de Lewis o tioles) para iniciar y fomentar la pérdida del grupo bloqueante mediante hidrólisis o alcoholisis para liberar el correspondiente mercaptosilano. Alternativamente, el agente desbloqueante puede ser un nucleófilo que contiene un átomo de hidrógeno lo suficientemente lábil de modo que el átomo de hidrógeno podría ser transferido al sitio del grupo bloqueante original para formar el mercaptosilano. Así, con una molécula aceptora del grupo bloqueante, se produciría un intercambio de hidrógeno del nucleófilo con el grupo bloqueante del mercaptosilano bloqueado para formar el mercaptosilano y el correspondiente derivado del nucleófilo que contiene el grupo bloqueante original. Esta transferencia del grupo bloqueante desde el silano al nucleófilo podría impulsarse, por ejemplo, mediante una mayor estabilidad termodinámica de los productos (mercaptosilano y nucleófilo que contienen el grupo bloqueante) con respecto a los reaccionantes iniciales (mercaptosilano bloqueado y nucleófilo). Por ejemplo, si el nucleófilo fuera una amina que contuviera un enlace N-H, la transferencia del grupo bloqueante a partir del mercaptosilano bloqueado proporcionaría el mercaptosilano y una o varias clases de amidas correspondientes al tipo de grupo bloqueante utilizado. Por ejemplo, grupos bloqueantes de carboxilo desbloqueados por aminas proporcionarían amidas, grupos bloqueantes de sulfonilo desbloqueados por aminas proporcionarían sulfonamidas, grupos bloqueantes de sulfinilo desbloqueados por aminas proporcionarían sulfinamidas, grupos bloqueantes de fosfonilo desbloqueados por aminas proporcionarían fosfonamidas, grupos bloqueantes de fosfinilo desbloqueados por aminas proporcionarían fosfinamidas. Lo que es importante es que, independientemente del grupo bloqueante inicialmente presente en el mercaptosilano bloqueado e independientemente del agente desbloqueante utilizado, el mercaptosilano bloqueado, inicialmente en esencia inactivo (desde el punto de vista del acoplamiento al polímero orgánico), se convierte esencialmente en el punto deseado en el proceso de mezcla de caucho en el mercaptosilano activo. Es de señalar que se pueden utilizar cantidades parciales del nucleófilo (es decir, una deficiencia estequiométrica), si se fuera a desbloquear sólo parte del mercaptosilano bloqueado para controlar el grado de vulcanización de una formulación específica.

El agua está típicamente presente en el material de carga inorgánico en forma de un hidrato, o unida a un material de carga en forma de un grupo hidroxilo. El agente desbloqueante podría añadirse en el envase curativo o, alternativamente, en cualquier otra fase en el proceso de mezcla en forma de un único componente. Ejemplos de nucleófilos incluirían cualesquiera aminas primarias o secundarias, o aminas con contenido en dobles enlaces C=N tales como iminas o guanidinas, con la condición de que dicha amina contenga al menos un enlace N-H (nitrógeno-

hidrógeno). Numerosos ejemplos específicos de guanidinas, aminas e iminas bien conocidos en la técnica, que son útiles como componentes en agentes de curado para el caucho, se citan en J. Van Alphen, Rubber, Chemicals, (plastics and Rubber Research Institute TNO, Delft, Holanda, 1973). Algunos ejemplos incluyen N,N'-difetilguanidina, N,N',N"-trifenilguanidina, N,N'-di-orto-tolilguanidina, ortobiguanida, hexametilentetramina, ciclohexiletilamina, dibutilamina y 4,4'-diaminodifenilmetano. Como catalizadores podrían utilizarse cualesquiera catalizadores ácidos generales utilizados para transesterificar ésteres tales como ácidos de Bronsted o Lewis.

La composición de caucho no necesita, pero puede estar esencialmente exenta de siloxanos funcionalizados, especialmente los del tipo descrito en la patente australiana AU-A-10082/97.

Preferiblemente, las composiciones de caucho están exentas de siloxanos funcionalizados.

En la práctica productos de caucho vulcanizado con azufre tales como neumáticos o componentes para neumáticos, se preparan típicamente mezclando termomecánicamente caucho y diversos ingredientes de una manera secuencialmente escalonada, seguido de conformación y curado del caucho mezclado para formar un producto vulcanizado. En primer lugar, para la mezcla antes citada del caucho y diversos ingredientes, típicamente exclusiva de azufre y aceleradores de la vulcanización de azufre (colectivamente "agentes de curado"), el o los cauchos y diversos ingredientes de mezcla del caucho se combinan típicamente en al menos una y, a menudo (en el caso de neumáticos de baja resistencia al rodamiento con materiales de carga de sílice) dos etapas de mezcla preparatorias termomecánicas en mezcladores adecuados. A una mezcla preparatoria de este tipo se le alude como mezcla no productiva o etapas o fases de mezcla no productivas. Una mezcla preparatoria de este tipo se realiza habitualmente a temperaturas que oscilan entre 140°C y 200°C y, a menudo, de 150°C a 180°C. Subsiguientemente a fases de mezcla preparatoria de este tipo, en una fase de mezcla final, a la que a veces se alude como una fase de mezcla productiva, el agente desbloqueante (en el caso de esta invención), agentes de curado y, posiblemente, uno o más ingredientes adicionales se combinan con el compuesto o composición de caucho, típicamente a una temperatura en un intervalo de 50°C a 130°C, que es una temperatura menor que las temperaturas utilizadas en las fases de mezcla preparatorias para presentar o retardar un curado prematuro del caucho curable con azufre, al que a veces se alude como chamuscado de la composición de caucho. La mezcla de cauchos, a la que a veces se alude como un compuesto o composición de caucho, se deja típicamente enfriar, a veces después o durante un proceso intermedio de mezcla en molino, entre las diversas etapas de mezcla antes citadas, por ejemplo hasta temperaturas de aproximadamente 50°C o menores. Cuando se desea moldear y curar el caucho, éste se coloca en el molde apropiado calentado hasta una temperatura mínima de aproximadamente 130°C y de hasta aproximadamente 200°C, que provocará la vulcanización del caucho por parte de los grupos mercapto en el mercaptosilano y cualesquiera otras fuentes de azufre libres en la mezcla de cauchos.

Por mezcla termomecánica se quiere dar a entender que el compuesto de caucho, o composición de caucho e ingredientes de mezcla de caucho, se mezclan en una mezcla de cauchos bajo condiciones de elevada cizalla en donde se calientan de forma autógena como resultado de la mezcla, principalmente debido a la cizalla y fricción asociadas dentro de la mezcla de cauchos en el mezclador de caucho. Se pueden producir varias reacciones químicas en diversas etapas en los procesos de mezcla y curado.

La primera reacción es una reacción relativamente rápida, y en esta memoria se considera que tiene lugar entre el material de carga y el grupo SiX_3 del mercaptosilano bloqueado. Una reacción de este tipo se puede producir a una temperatura relativamente baja tal como, por ejemplo, a aproximadamente 120°C. La segunda y tercera reacciones se consideran en esta memoria que son el desbloqueo del mercaptosilano y la reacción que tiene lugar entre la parte sulfúrica del organosilano (después del desbloqueo) y el caucho vulcanizable con azufre a una temperatura superior, por ejemplo superior a aproximadamente 140°C.

Se puede utilizar otra fuente de azufre, por ejemplo en forma de azufre elemental tal como S_8 . Un donante de azufre se considera en esta memoria como un compuesto con contenido en azufre que libera azufre libre, o elemental, a una temperatura en un intervalo de 140°C a 190°C. Ejemplos de donantes de azufre de este tipo pueden, pero no se limitan a aceleradores de la vulcanización de polisulfuro y polisulfuros de organosilano con al menos dos átomos de azufre de unión en su puente polisulfuro. La cantidad de adición de fuente de azufre libre a la mezcla se puede controlar o manipular como una cuestión de elección de una manera relativamente independiente de la adición del mercaptosilano bloqueado antes citado. Así, por ejemplo, la adición independiente de una fuente de azufre se puede manipular por la cantidad de adición de la misma y mediante la secuencia de adición con relación a la adición de otros ingredientes a las mezclas de cauchos.

La adición de un alquil-silano al sistema de agente de acoplamiento (mercaptosilano bloqueado más fuente de azufre libre adicional y/o acelerador de la vulcanización), típicamente en una relación molar de alquil-silano a mercaptosilano bloqueado en un intervalo de 1/50 a 1/2 fomenta un control incluso mejor del procesamiento y envejecimiento de la composición de caucho.

En una realización de la presente invención, una composición de caucho se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas secuenciales de:

(A) mezclar termomecánicamente, en al menos una etapa de mezcladura preparatoria, hasta una temperatura de 140°C a 200°C, alternativamente de 140°C a 190°C, durante un tiempo de mezcladura total de 2 a 20 minutos, alternativamente de 4 a 15 minutos, para dichas etapa o etapas de mezcladura;

5 (i) 100 partes en peso de al menos un caucho vulcanizable con azufre, seleccionado de homopolímeros y copolímeros de dieno conjugados y copolímeros de al menos un dieno conjugado y compuesto vinil-aromático,

(ii) 5 a 120 phr (partes por cien de caucho), preferiblemente 25 a 110 phr, o 25 a 105 phr de un material de carga en partículas, en donde preferiblemente el material de carga contiene 1 a 85 por ciento en peso de negro de carbono,

10 (iii) 0,05 a 20 partes en peso de material de carga de al menos un mercaptosilano bloqueado;

(B) subsiguientemente, mezclar con el mismo, en una primera etapa de mezcladura termomecánica y a una temperatura de 50°C a 130°C durante un tiempo suficiente para mezclar el caucho, preferiblemente entre 1 y 30 minutos, más preferiblemente 1 a 3 minutos, al menos un agente desbloqueante a aproximadamente 0,05 a 20 partes en peso del material de carga y un agente de curado a 0 a 5 phr; y opcionalmente

15 (C) curar dicha mezcla a una temperatura de 130°C a 200°C durante aproximadamente 5 a 60 minutos.

La expresión "material de carga en partículas" o "composición en partículas" tal como se utiliza en esta memoria incluye una partícula o agrupación de partículas para formar agregados o aglomerados, incluidos un material de carga o partículas de refuerzo, que incluyen, sin limitación, los que contienen o están hechos de moléculas orgánicas, oligómeros y/o polímeros, p. ej. resinas de poli(arilen-éter), o un material de carga o partícula de refuerzo funcionalizado. El término funcionalizado pretende incluir cualesquiera partículas tratadas con una molécula orgánica, polímero, oligómero o de otro modo (colectivamente, agente o agentes de tratamiento), uniendo con ello químicamente el o los agentes de tratamiento a la partícula.

En otra realización de la presente invención, el procedimiento puede comprender también las etapas adicionales de preparar un conjunto de un neumático o caucho vulcanizable con azufre con una parte de contacto con el suelo de neumáticos constituida por la composición de caucho preparada de acuerdo con esta invención, y vulcanizar el conjunto a una temperatura en un intervalo de 130°C a 200°C.

Polímeros orgánicos y materiales de carga adecuados son bien conocidos en la técnica y se describen en numerosos textos, de los que dos ejemplos incluyen The Vanderbilt Rubber Handbook, R.F. Ohm, comp. (R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, Connecticut, 1990), y Manual for the Rubber Industry, T. Kempermann, S. Koch y J. Sumner, comps. (Bayer AG, Leverkusen, Alemania, 1993).

Ejemplos representativos de polímeros adecuados incluyen caucho de solución de estireno-butadieno (sSBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR), polibutadieno (BR), co- y ter-polímeros de etileno-propileno (EP, EPDM) y caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). Las composiciones de caucho están constituidas por al menos un elastómero basado en dienos, o caucho. Dienos conjugados adecuados son isopreno y 1,3-butadieno, y compuestos vinil-aromáticos adecuados son estireno y alfa-metil-estireno. Así, el caucho es un caucho curable con azufre. Un elastómero basado en dienos, o caucho, de este tipo se puede seleccionar, por ejemplo, de al menos uno de caucho de cis-1,4-poliisopreno (caucho natural y/o sintético, y preferiblemente caucho natural), caucho de copolímero de estireno/butadieno preparado por polimerización en emulsión, caucho de estireno/butadieno preparado por polimerización en disolución orgánica, caucho de 3,4-poliisopreno, caucho de isopropeno/butadieno, caucho de terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, caucho de vinil-polibutadieno medio (35 por ciento a 50 por ciento de vinilo), caucho de vinil-polibutadieno alto (50 por ciento a 75 por ciento de vinilo), copolímeros de estireno/isopreno, caucho de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparado por polimerización en emulsión y caucho de copolímero de butadieno/acrilonitrilo. Se puede utilizar un caucho de estireno/butadieno derivado por polimerización en emulsión (eSBR) con un contenido en estireno relativamente convencional de 20 por ciento a 28 por ciento de estireno unido o, para algunas aplicaciones, un eSBR con un contenido en estireno unido de medio a relativamente alto, a saber un contenido en estireno unido de 30 por ciento a 45 por ciento. Cauchos de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparados por polimerización en emulsión que contienen 2 a 40 por ciento en peso de acrilonitrilo unido en el terpolímero también se contemplan como cauchos basados en dieno para uso en esta invención.

50 El SBR preparado por polimerización en solución (sSBR) tiene típicamente un contenido en estireno unido en un intervalo de 5 por ciento a 50 por ciento, preferiblemente 9 por ciento a 36 por ciento. Elastómero de polibutadieno se puede caracterizar convenientemente, por tener, por ejemplo, al menos un contenido en cis-1,4 de 90 por ciento en peso.

55 Ejemplos representativos de materiales de carga adecuados incluyen óxidos de metales tales como sílice (pirógena y precipitada), dióxido de titanio, aluminosilicato y alúmina, materiales silíceos que incluyen arcillas y talco, y negro de carbono. A veces también se utiliza para este fin sílice precipitada en partículas, particularmente cuando la sílice se

utiliza junto con un silano. En algunos casos, se utiliza una combinación de sílice y negro de carbono para reforzar materiales de carga para diversos productos de caucho que incluyen bandas de rodadura para neumáticos. La alúmina se puede utilizar sola o en combinación con sílice. El término "alúmina" se puede describir en esta memoria como óxido de aluminio, o Al_2O_3 . Los materiales de carga pueden estar hidratados o estar en una forma anhidra. El uso de alúmina en composiciones de caucho se puede mostrar, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 5.116.886 y EP 631.982, que se incorporan como referencia en esta memoria en su totalidad.

En otra realización de la presente invención, el mercaptosilano bloqueado se puede pre-mezclar o se puede hacer reaccionar previamente con las partículas de material de carga o se puede añadir a la mezcla de cauchos durante el procesamiento del caucho y el material de carga, o fase de mezclado. Si el silano y el material de carga se añaden por separado a la mezcla de cauchos durante la mezclado del caucho y del material de carga o etapa de procesamiento, se considera que el mercaptosilano bloqueado se combina entonces in situ con el material de carga.

La composición de caucho vulcanizado debería contener una cantidad suficiente de material de carga para contribuir a un módulo razonablemente elevado y a una resistencia al desgarre elevada. El peso combinado del material de carga puede ser tan bajo como de aproximadamente 5 a 120 phr, pero más preferiblemente es de 25 phr a 110 phr, 25 a 105 phr.

En otra realización de la presente invención, como material de carga se utilizan sílices precipitadas. La sílice se puede caracterizar por tener una superficie específica según BET, según se mide utilizando gas nitrógeno, preferiblemente en el intervalo de 40 a 600 m^2/g y, más habitualmente, en un intervalo de 50 a 300 m^2/g . La sílice puede también caracterizarse, típicamente, por tener un valor de absorción de ftalato de dibutilo (DBP) en un intervalo de 100 a 350 y, más usualmente, de 150 a 300. Además, se puede esperar que la sílice, así como la alúmina y el aluminosilicato antes citados tengan una superficie específica según CTAB en un intervalo de 100 a 220. La superficie específica según CTAB es la superficie específica externa según se evalúa mediante bromuro de cetil-trimetilamonio con un pH de 9. El método se describe en la norma ASTM D 3849.

La superficie específica de la porosidad de mercurio es la superficie específica determinada por la porosimetría de mercurio. Para una técnica de este tipo, el mercurio se introduce en los poros de la muestra después de un tratamiento térmico para separar componentes volátiles. Las condiciones establecidas se pueden describir adecuadamente como utilizar una muestra de 100 mg, separar los componentes volátiles durante dos horas a 105°C y a la presión atmosférica ambiente, intervalo de medición de presión de ambiente a 200 bares. Una evaluación de este tipo se puede realizar de acuerdo con el método descrito en Winslow, Shapiro en el boletín de ASTM, página 39 (1959) o de acuerdo con la norma DIN 66133. Para una evaluación de este tipo, se puede utilizar un Porosímetro 2000 de CARLO-ERBA. La superficie específica de la porosidad de mercurio media para la sílice debería estar en un intervalo de 100 a 300 m^2/g .

Una distribución adecuada del tamaño de poros para la sílice, alúmina y el aluminosilicato de acuerdo con una evaluación de la porosidad de mercurio de este tipo se considera en esta memoria que es:

5 por ciento o menos de sus poros tienen un diámetro menor que aproximadamente nm; 60 por ciento a 90 por ciento de sus poros tiene un diámetro de 10 a 100 nm; 10 por ciento a 30 por ciento de sus poros tiene un diámetro de 100 a 1.000 nm; y 5 por ciento a 20 por ciento de sus poros tiene un diámetro mayor que aproximadamente 1.000 nm.

Se puede esperar que la sílice pueda tener un tamaño medio de partícula final, por ejemplo, en el intervalo de 0,01 a 0,05 μm , según se determina mediante el microscopio electrónico, a pesar de que las partículas de sílice pueden tener un tamaño incluso menor o, posiblemente, mayor. Para uso en esta invención se pueden considerar diversas sílices comercialmente disponibles tales como las de PPG Industries bajo la marca registrada HI-SIL, con las designaciones HI-SIL 210, 243, etc.; sílices disponibles de Rhone-Poulenc, por ejemplo con la designación de ZEOSIL 1165MP; sílices disponibles de Degussa, por ejemplo con las designaciones VN2 y VN3, etc.; y sílices comercialmente disponibles de Huber con una designación, por ejemplo, de HUBERSIL 8745.

En otra realización de la presente invención, en donde se desea que la composición de caucho, que contiene tanto un material de carga como sílice, alúmina y/o aluminosilicatos y también pigmentos de refuerzo de negro de carbono, sea principalmente reforzada con sílice en calidad del pigmento de refuerzo, a menudo es preferible que la relación en peso de materiales de carga de este tipo a negro de carbono sea de al menos 3/1 y, preferiblemente, al menos 10/1 y, así, se encuentra en un intervalo de 3/1 a 30/1. El material de carga puede comprender de 15 a 95 por ciento en peso de sílice precipitada, alúmina y/o aluminosilicato y, de manera correspondiente, 5 a 85 por ciento en peso de negro de carbono, en donde el negro de carbono tiene un valor CTAB en un intervalo de 80 a 150. Alternativamente, el material de carga puede estar constituido por 60 a 95 por ciento en peso de dicha sílice, alúmina y/o aluminosilicato y, de manera correspondiente, 40 a 5 por ciento en peso de negro de carbono. El material de carga silíceo y el negro de carbono se pueden pre-mezclar o mezclar juntos en la fabricación del caucho vulcanizado.

La composición de caucho puede mezclarse por métodos conocidos en la técnica de mezclado de caucho tal como mezclando los diversos cauchos constituyentes vulcanizables con azufre con diversos materiales aditivos

comúnmente utilizados. Ejemplos de materiales aditivos comúnmente utilizados de este tipo incluyen coadyuvantes del curado tales como azufre, activadores, retardadores y aceleradores, aditivos del procesamiento tales como aceites, resinas, incluidas resinas de pegajosidad, sílices, plastificantes, materiales de carga, pigmentos, ácido graso, óxido de zinc, ceras, antioxidantes y anti-ozonantes, agentes peptizantes y materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbono. Dependiendo del uso pretendido del material vulcanizable con azufre y vulcanizado con azufre (cauchos), los aditivos mencionados anteriormente se seleccionan y utilizan comúnmente en cantidades convencionales.

La vulcanización se puede realizar en presencia de agentes vulcanizantes de azufre adicionales. Ejemplos de agentes vulcanizantes de azufre adecuados incluyen, por ejemplo, azufre elemental (azufre libre) o agentes vulcanizantes donantes de azufre, por ejemplo un aminodisulfuro, polisulfuro polimérico o aductos de azufre y olefina que se añaden convencionalmente en la etapa de mezclado de la composición de caucho final, productiva. Los agentes vulcanizantes de azufre (que pueden ser aquellos que son habituales en la técnica) se utilizan o añaden en la fase de mezclado productiva en una cantidad que oscila entre 0,1 y 3 phr, o incluso, en algunas circunstancias, de hasta aproximadamente 8 phr, prefiriéndose un intervalo de 1,0 a 2,5 phr, a veces de 2 a 2,5 phr.

Opcionalmente, en esta memoria se pueden utilizar aceleradores de la vulcanización, es decir, donantes de azufre adicionales. Se aprecia que éstos pueden incluir los siguientes ejemplos, benzotiazol; disulfuro de alquil-tiuram, derivados de guanidina y tiocarbamatos. Representativos de aceleradores de este tipo pueden ser, pero no se limitan a mercapto-benzotiazol (MBT), disulfuro de tetrametil-tiuram (TMTD), monosulfuro de tetrametil-tiuram (TMTM), disulfuro de benzotiazol (MBTS), difenilguanidina (DPG), ditiocarbamato de zinc (ZBEC), disulfuro de alquilfenol, isopropil-xantato de zinc (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 tetrabencil-tiuram (TBzTD), disulfuro de tetraetil-tiuram (TETD), N-oxidietilbenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, zinc-2-mercaptotoluilimidazol, ditiobis(N-metil-piperazina), ditiobis(N-beta-hidroxi-etil-piperazina) y ditiobis(dibencil-amina). Otros donantes de azufre adicionales pueden ser, por ejemplo, tiuram y derivados de morfolina. Representativos de donantes de este tipo son, por ejemplo, pero no se limitan a disulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de tetrametil-tiuram, benzotiazil-2,N-ditiomorfolida, tioplastos, hexasulfuro de dipentametiltiuram y disulfuro de caprolactama.

Se utilizan aceleradores para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y para mejorar las propiedades del producto vulcanizado. En una realización, se puede utilizar un único sistema acelerador, es decir, un acelerador primario. Convencionalmente, se utilizan uno o más aceleradores primarios en cantidades totales que oscilan entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 4 phr y todos los sub-intervalos entre ellos en una realización, y de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5 phr y todos los sub-intervalos entre ellos en otra realización. Se podrían utilizar combinaciones de un acelerador primario y un acelerador secundario, utilizándose el acelerador secundario en cantidades menores (de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 phr y todos los sub-intervalos entre ellos) con el fin de activar y mejorar las propiedades del producto vulcanizado. Se pueden utilizar aceleradores de acción retardada. También podrían utilizarse retardadores de la vulcanización. 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 utiliza un segundo acelerador, el acelerador secundario puede ser una guanidina, ditiocarbamato y/o compuestos de tiuram. Preferiblemente, se utiliza disulfuro de tetrabencil-tiuram como un acelerador secundario en combinación con N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida, con o sin difenilguanidina. Disulfuro de tetrabencil-tiuram es un acelerador preferido, ya que no conduce a la producción de agentes nitrosantes tales como, por ejemplo, disulfuro de tetrametil-tiuram.

Cantidades típicas de resinas de pegajosidad, si se utilizan, comprenden 0,5 a 10 phr, habitualmente 1 a 5 phr. Cantidades típicas de coadyuvantes del procesamiento comprenden 1 a 50 phr. Coadyuvantes del procesamiento de este tipo incluyen, por ejemplo, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos y/o parafínicos. Cantidades típicas de antioxidantes comprenden 1 a 5 phr. Antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilendiamina y otros tales como los descritos en el Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-46.

Cantidades típicas de antiozonantes comprenden 1 a 5 phr. Cantidades típicas de ácidos grasos, que, si se utilizan, pueden incluir ácido estéarico, comprenden 0,5 a 3 phr. Cantidades típicas de óxido de zinc comprenden 2 a 5 phr. Cantidades típicas de ceras comprenden 1 a 5 phr. A menudo, se utilizan ceras microcristalinas. Cantidades típicas de peptizantes comprenden 0,1 a 1 phr. Peptizantes típicos pueden ser, por ejemplo, pentaclorotiofenol y disulfuro de dibenzamidodifenilo.

Todavía en otra realización de la presente invención, la composición de caucho de esta invención se puede utilizar para diversos fines. Por ejemplo, se puede utilizar para diversos compuestos o componentes para neumáticos. Tales neumáticos o componentes para neumáticos se pueden constituir, conformar, moldear y curar por diversos métodos que son conocidos y que resultarán fácilmente evidentes para los expertos en una técnica de este tipo.

Las composiciones para neumáticos se pueden formular de modo que sean vulcanizables para formar un compuesto

de componentes para neumáticos, teniendo el compuesto una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95, y una temperatura de transición vítrea T_g ($E''_{máx}$) no menor que -80°C y no mayor que 0°C . La dureza Shore A de acuerdo con la presente invención se mide de acuerdo con la norma DIN 53505. La temperatura de transición vítrea T_g ($E''_{máx}$) se mide de acuerdo con la norma DIN 53513 con un barrido de temperaturas especificado de -80°C a $+80^{\circ}\text{C}$ y una compresión especificada de $10 \pm 0,2\%$ a 10 Hz.

Composiciones preferidas incluyen las composiciones útiles para la fabricación de neumáticos o componentes para neumáticos, incluidos neumáticos para vehículos, e incluyen composiciones de cauchos que incluyen al menos un caucho vulcanizable, un mercaptosilano bloqueado de fórmula 1 y al menos un material de carga activo tal como, a modo de un ejemplo no limitante, negros de carbono, sílices, materiales de carga basados en silicio y óxidos de metales presentes solos o en combinaciones. Por ejemplo, un material de carga activo se puede seleccionar del grupo descrito anteriormente (p. ej. negros de carbono, sílices, materiales de carga basados en silicio y óxidos de metales) y puede, pero no tiene por qué, estar presente en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de las que al menos 10 partes pueden ser negro de carbono, sílice o alguna combinación de los mismos, y en donde dichas composiciones se pueden formular de modo que sean vulcanizables para formar un compuesto componente para neumáticos. Los compuestos componentes para neumáticos pueden tener una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95 y una temperatura de transición vítrea T_g ($E''_{máx}$) no menor que -80°C y no mayor que 0°C . La dureza Shore A se mide de acuerdo con la norma DIN 53503. La temperatura de transición vítrea T_g ($E''_{máx}$) se mide de acuerdo con la norma DIN 53513 con un barrido de temperaturas especificado de -80°C a $+80^{\circ}\text{C}$ y una compresión especificada 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 aleatorios (SBR) y mezclas de los mismos. Además de ello, un material de carga activo incluye un material de carga que es interactivo con el caucho o la composición para neumáticos y con sí mismo, y modifica las propiedades del caucho o de la composición para neumáticos.

25 EJEMPLOS

La invención se puede comprender mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO COMPARATIVO A

Preparación de 3-(octanoiltio)-1-propiltriétoxosilano

30 En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 12 litros, equipado con agitador mecánico, embudo de adición, termopar, camisa calefactora, entrada de N_2 y controlador de la temperatura se cargaron 3-mercaptopropiltriétoxosilano (1.021 gramos, 3,73 moles, adquirido como silano SILQUEST® A-1891 de General Electric Company), trietilamina (433 gramos) y hexano (3.000 ml). La disolución se enfrió en un baño de hielo y a través del embudo de adición se añadió cloruro de octanoilo (693 gramos, 4,25 moles) a lo largo de un período de dos horas. Después de completarse la adición del cloruro de ácido, la mezcla se filtró dos veces, primeramente a través de un filtro de $0,1 \mu\text{m}$ y luego a través de un filtro de $0,01 \mu\text{m}$, utilizando un filtro de presión, para separar la sal. El disolvente se separó en vacío. El líquido amarillo remanente se destiló en vacío para proporcionar 1.349 gramos de octanoiltiopropiltriétoxosilano en forma de un líquido transparente amarillo muy pálido. El rendimiento era 87 por ciento.

40 EJEMPLO 1

Preparación de (2-triétoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano

Este ejemplo ilustra la preparación de un alcoxisilano de carboxilato procedente de un silano que contiene dos grupos vinilo, a través de la formación de un silano de tioacetato intermedio.

45 La preparación del (2-trimétoxisililetil)divinilciclohexano se realizó mediante hidrosilación. En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 5 L, equipado con una varilla agitadora magnética, sonda/controlador de la temperatura, camisa calefactora, embudo de adición, condensador y entrada de aire se cargaron trivinilciclohexano (2.001,1 gramos, 12,3 moles), y catalizadores VCAT (1,96 gramos, 0,01534 gramos de platino). Se burbujeó aire en el vinil-silano por medio de la entrada de aire en donde el tubo se encontraba por debajo de la superficie del silano. La mezcla de reacción se calentó hasta 110°C y el trimétoxisilano (1.204 gramos, 9,9 moles) se añadió a lo largo de un período de 3,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción aumentó a un valor máximo de 130°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-hidroxibencil)benzeno (3 gramos, 0,004 moles). La mezcla de reacción se destiló a 122°C y a una presión de 1 mm de Hg para dar 1.427 gramos de (2-trimétoxisililetil)divinildiciclohexano. El rendimiento era de 51 por ciento.

55 El (2-triétoxisililetil)divinilciclohexano se preparó mediante transesterificación. En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 3 L, equipado con una varilla agitadora magnética, sonda/controlador de la temperatura, camisa calefactora, embudo de adición, cabezal de destilación y condensador, y entrada de nitrógeno se cargaron (2-

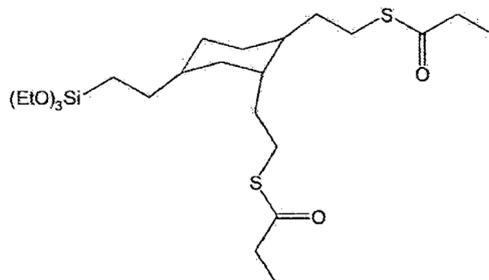
trimetoxisililetil)divinilciclohexano (284 gramos, 2,33 moles), etóxido de sodio en etanol (49 gramos de etóxido de sodio al 21%, adquirido de Aldrich Chemical) y etanol (777 gramos, 16,9 moles). La mezcla de reacción se calentó y el metanol y el etanol se separaron mediante destilación a la presión atmosférica. Después, el producto bruto se destiló a 106°C y bajo presión reducida de 0,4 mm de Hg para dar 675 gramos de producto, rendimiento del 89 por ciento.

El (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano se preparó mediante la adición de ácido tioacético al divinilsilano. En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 1 L, equipado con una varilla agitadora magnética, sonda/controlador de la temperatura, camisa calefactora, embudo de adición, condensador, entrada de aire un purificador de hidróxido de sodio, se cargó ácido tioacético (210 gramos, 2,71 moles). El (2-trietoxisililetil)divinilciclohexano (400 gramos, 1,23 moles) se añadió lentamente a lo largo de un periodo de 30 minutos y a la temperatura ambiente por medio de un embudo de adición. La reacción era una reacción exotérmica. La temperatura de la mezcla aumentó hasta 94,6°C. La mezcla se agitó durante 2,5 horas y se dejó enfriar hasta 38,8°C. Se añadió ácido acético adicional (10 gramos, 0,13 moles) y se observó una ligera reacción exotérmica. La mezcla de reacción se agitó a lo largo de una noche (18 horas) a aproximadamente 25°C. El análisis indicaba que la mezcla de reacción contenía menos de 2 por ciento de ácido tioacético. Su pureza global era de 91 por ciento. La mezcla de reacción se purificó adicionalmente mediante destilación utilizando un aparato de Kugel bajo presión reducida.

El producto intermedio dimercaptosilano se preparó separando los grupos acetilo de (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano. En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 5 L, equipado con una varilla agitadora magnética, sonda/controlador de la temperatura, camisa calefactora, embudo de adición, cabezal de destilación y condensador, columna Oldershaw de 10 platos y 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 de sodio en etanol (108 gramos de un etóxido de sodio al 21% en etanol). El pH de la mezcla de reacción era de aproximadamente 8. La mezcla de reacción se calentó hasta 88°C durante 24 horas para separar el acetato de etilo y etanol de la mezcla de reacción. Se añadió dos veces etanol (1 litro) a la mezcla y el pH de la mezcla de reacción se aumentó hasta aproximadamente 10 mediante la adición de etóxido de sodio al 21%, en etanol (21 gramos) y se calentó durante 6,5 horas adicionales. La mezcla de reacción se enfrió y luego se filtró por presión. La mezcla de reacción se separó por arrastre a una temperatura menor que 95°C y una presión de 1 mm de Hg. El producto separado por arrastre se filtró para dar (2-trietoxisililetil)-bis-(2-mercaptoetil) ciclohexano (1.398 gramos, 3,5 moles, rendimiento de 86%).

El (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano se preparó mediante la acetilación del bismercaptosilano. En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 5 L, equipado con una varilla agitadora magnética, sonda/controlador de la temperatura, baño de hielo/agua, embudo de adición y condensador se cargaron (2-trietoxisililetil)-bis(2-mercaptoetil)ciclohexano (1.010,6 gramos, 2,56 moles), trietilamina (700 gramos, 6,93 moles) y cloruro de metileno (1.000 gramos). Cloruro de propionilo (473,8 gramos, 5,12 moles) se añadió a la mezcla de reacción agitada a lo largo de un periodo de 1,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción aumentó hasta 50°C. Se añadió cloruro de propionilo adicional (45,4 gramos, 0,49 moles). La mezcla de reacción se filtró y las sales se mezclaron con 500 mL de cloruro de metileno y se lavaron tres veces con agua destilada y dos veces con disolución saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y luego se separó por arrastre a 124°C y a presión reducida para separar los componentes volátiles. El producto separado por arrastre (1.196 gramos, 2,36 moles) se analizó mediante GC/MS, RMN y LC, y el rendimiento era del 92 por ciento

Un isómero de (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano tiene la siguiente estructura:



EJEMPLOS 2 Y 3

El uso de silanos en una formulación para la parte de contacto con el suelo de neumáticos de baja resistencia al rodamiento

Se utilizó un modelo de formulación para la parte de contacto con el suelo de neumáticos de baja resistencia al rodamiento según se describe en la Tabla 1 y un proceso de mezcladura para evaluar ejemplos representativos de los silanos de la presente invención. El silano en el Ejemplo 1 se mezcló como sigue en un mezclador "B" BANBURY® (Farrell Corp.) con un volumen de la cámara de 103 pulgadas cúbicas (1.690 cm³). La mezcladura del

caucho se realizó en dos etapas. El mezclador se conectó con el mezclador a 80 rpm y el agua de refrigeración a 71°C. Los polímeros de caucho se añadieron al mezclador y se mezclaron a presión durante 30 segundos. La sílice y los otros ingredientes en la Tanda patrón 1 de la Tabla 1, excepto el silano y los aceites, se añadieron al mezclador y se mezclaron a presión durante 60 segundos. La velocidad del mezclador se redujo a 35 rpm y luego el silano y los aceites de la Tanda patrón 1 se añadieron al mezclador y se mezclaron a presión durante 60 segundos. La garganta del mezclador se sacudió y los ingredientes se mezclaron a presión hasta que la temperatura alcanzó 149°C. Después, los ingredientes se mezclaron durante 3 minutos y 30 segundos adicionales. La velocidad del mezclador se ajustó para mantener la temperatura entre 152°C y 157°C. El caucho se sacudió (separó del mezclador), se formó una lámina sobre un molino de rodillos ajustado a aproximadamente 85°C hasta 88°C y luego se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

En la segunda etapa, la Tanda patrón 1 se volvió a cargar al mezclador. La velocidad del mezclador era de 80 rpm, el agua de refrigeración se ajustó a 71°C y la presión de la tanda se ajustó a 6 MPa. La Tanda patrón 1 se mezcló a presión durante 30 segundos y luego la temperatura de la Tanda patrón 1 se llevó hasta 149°C, y luego la velocidad del mezclador se redujo a 32 rpm. Se añadieron óxido de zinc y ácido esteárico (Tanda patrón 2), y el caucho se mezcló durante 3 minutos y 20 segundos a temperaturas entre 152°C y 157°C. Durante esta mezcladura, se añadió el trimetilolpropano (si era necesario). Después de la mezcladura, el caucho se sacudió (se separó del mezclador), se formó una lámina sobre un molino de rodillos ajustado a aproximadamente 85°C hasta 88°C y luego se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

La tanda patrón de caucho y los agentes de curado se mezclaron en un molino de dos rodillos de 15 cm x 33 cm que se calentó hasta entre 48°C y 52°C. El azufre y los aceleradores se añadieron al caucho (Tandas patrón 1 y 2) y se mezclaron a fondo en el molino de rodillos y se dejó que se formara una lámina. La lámina se enfrió hasta condiciones ambientales durante 24 horas antes de curarla. El estado de curado era de 160°C durante 20 minutos.

Silanos del Ejemplo 1 se mezclaron en la formulación para la parte de contacto con el suelo de neumáticos de acuerdo con la proceso anterior. El comportamiento de los silanos preparados en el Ejemplo 1 se comparó con el comportamiento de silanos que se ponen en práctica en la técnica anterior, bis-(3-trietoxisilil-1-propil)disulfuro (TESPD), y el Ejemplo Comparativo A. Los procesos de ensayo se describieron en los siguientes métodos ASTM:

	Chamuscado según Mooney	ASTM D1646
	Viscosidad según Mooney	ASTM D1646
	Reómetro de disco oscilante (ODR)	ASTM D2084
30	Módulo de almacenamiento, módulo de pérdida,	
	Tracción y alargamiento	ASTM D412 y D224
	Abrasión según DIN	Proceso DIN 53516
	Acumulación de calor	ASTM D623
	Ajuste permanente del porcentaje	ASTM D623
35	Dureza Shore A	ASTM D2240

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

Tabla 1

Ejemplo Número		Comp. B	Comp. C	Ejemplo 2,00	Ejemplo 3,00
Ingredientes	Unidades				
Tanda patrón 1					
SMR-10, caucho natural	phr	10,00	10,00	10,00	10,00
Budene 1207, polibutadieno	phr	35,00	35,00	35,00	35,00
Buna VSL 5025-1, sSBR ext. aceite	phr	75,63	75,63	75,63	75,63
N339, negro de carbono	phr	12,00	12,00	12,00	12,00
Ultrasil VN3 GR, sílice	phr	85,00	85,00	85,00	85,00
Sundex 8125TN, aceite del proceso	phr	6,37	6,37	6,37	6,37
Erucical H102, aceite de colza	phr	5,00	5,00	5,00	5,00
Flexzone 7P, antiozonante	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
Sunproof Improved, cera	phr	2,50	2,50	2,50	2,50
Kadox 720C, óxido de zinc	phr	-	-	-	-
Industrene R, ácido esteárico	phr	-	-	-	-
Aktioplast ST, dispersador	phr	4,00	4,00	4,00	4,00
Silane TESP	phr	4,50	-	-	-
<i>Ejemplo Comparativo de Silano A</i>	phr	-	6,90	-	-
Ejemplo de Silano 2	phr	-	-	9,68	9,68
TMP	phr	2,50	2,50	2,50	-
Tanda patrón 2					
Kadox 720C, óxido de zinc	phr	2,50	2,50	2,50	2,50
Industrene R, ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00
TMP	phr	-	-	-	2,50
Catalizadores					
Naugex MBT		0,10	0,10	0,10	0,10
Difenil-guanidina		2,00	2,00	2,00	2,00
Delac S, CBS		2,00	2,00	2,00	2,00
Rubbermakers sulfur 167		2,20	2,20	2,20	2,20
total	phr	256,30	258,69	261,47	261,47
Densidad específica	g/cm ³	1,21	1,21	1,22	1,21
Propiedades físicas					
Viscosidad Mooney a 100 Celsius ML1+3	unidades Mooney	69,60	55,80	55,90	52,70
Par mínimo (Mooney baja)	dNm	2,67	1,74	1,83	1,79
Par máximo (Mooney alta)	dNm	19,31	18,17	19,89	19,40
Par (máx-mín)	dNm	16,64	16,43	18,06	17,61
Aumento 1,13 dNm	min	1,30	1,50	1,15	0,98
Aumento 2,26 dNm	min	1,77	1,78	1,40	1,18
Curado, 160 Celsius durante 20 minutos					
T-10	min	1,65	1,70	1,37	1,15
T-40	min	2,50	2,27	2,01	1,5
T-95	min	13,36	15,00	19,80	17,62
<i>tiempo de curado</i>	<i>min</i>	20,00	20,00	20,00	20,00
Módulo 50%	MPa	1,40	1,57	1,57	1,50
Módulo 100%	MPa	2,53	2,83	2,80	2,80
Módulo 300%		12,20	11,87	12,23	12,80
Índice de refuerzo	MPa	4,82	4,19	4,37	4,57
Tracción	MPa	16,80	15,30	15,93	17,13
Alargamiento M300-M100	%	425,20	406,40	410,40	416,90
Durómetro Shore "A"	shore A	9,67	9,04	9,43	10,00
Rebote Zwick, temperatura ambiente	por ciento	66,80	67,90	68,90	68,50
Rebote Zwick, 70 Celsius	por ciento	30,50	33,60	30,10	30,90
Rebote delta, 70°C – TA	por ciento	47,7	49,70	49,90	49,60
		17,20	16,10	19,80	18,70

Los datos de la Tabla 1 demuestran una mejora en el rebote delta, un indicador de la tracción mejorada, y par, un indicador del desgaste mejorado, al tiempo que se mantienen las otras propiedades de procesamiento y físicas cuando se añadió trimetilol-propano como un activador.

5

EJEMPLOS 4 Y 5

Los compuestos de caucho descritos en la Tabla 2 se prepararon de acuerdo con los procesos de los Ejemplos 2 y 3. Los datos de la Tabla 2 demuestran una mejora en el rebote delta frente a los dos Ejemplos D y E comparativos.

10

Tabla 2

Ejemplo Número		Comp. D	Comp. E	Ejemplo 4,00	Ejemplo 5,00
Ingredientes	Unidades				
Tanda patrón 1					
SMR-10, caucho natural	phr	10,00	10,00	10,00	10,00
Budene 1207, polibutadieno	phr	35,00	35,00	35,00	35,00
Buna VSL 5025-1, sSBR ext. aceite	phr	75,63	75,63	75,63	75,63
N339, negro de carbono	phr	12,00	12,00	12,00	12,00
Ultrasil VN3 GR, sílice	phr	85,00	85,00	85,00	85,00
Sundex 8125TN, aceite del proceso	phr	6,37	6,37	6,37	6,37
Erucical H102, aceite de colza	phr	5,00	5,00	5,00	5,00
Flexzone 7P, antiozonante	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
Sunproof Improved, cera	phr	2,50	2,50	2,50	2,50
Kadox 720C, óxido de zinc	phr	-	-	2,50	-
Industrene R, ácido esteárico	phr	-	-	1,00	-
Aktioplast ST, dispersador	phr	4,00	4,00	4,00	4,00
Silane TESP	phr	4,50	-	-	-
<i>Ejemplo Comparativo de Silano A</i>	phr	-	6,90	-	-
<i>Ejemplo de Silano 2</i>	phr	-	-	9,68	9,68
TMP	phr	-	-	-	-
Tanda patrón 2					
Kadox 720C, óxido de zinc	phr	2,50	2,50	-	2,50
Industrene R, ácido esteárico	phr	1,00	1,00	-	1,00
TMP	phr	-	-	-	-
Catalizadores					
Naugex MBT		0,10	0,10	0,10	0,10
Difenil-guanidina		2,00	2,00	2,00	2,00
Delac S, CBS		2,00	2,00	2,00	2,00
Rubbermakers sulfur 167		2,20	2,20	2,20	2,20
total	phr	253,80	256,20	258,97	258,97
Densidad específica	g/cm ³	1,21	1,21	1,21	1,21
Propiedades físicas					
Viscosidad Mooney a 100 Celsius ML1+3	unidades Mooney	75,50	67,10	61,20	60,60
Par mínimo (Mooney baja)	dNm	2,99	2,26	1,96	2,04
Par máximo (Mooney alta)	dNm	18,52	17,40	17,55	17,82
Par (máx-mín)	dNm	15,53	15,14	15,59	15,78
Aumento 1,13 dNm	min	0,80	1,97	1,39	1,80
Aumento 2,26 dNm	min	1,73	2,41	1,76	2,17
Curado, 160 Celsius durante 20 minutos					
T-10	min	1,41	2,24	1,64	2,05
T-40	min	3,09	3,12	2,37	2,81
T-95	min	11,20	10,87	12,23	12,22
<i>tiempo de curado</i>	<i>min</i>	20,00	20,00	20,00	20,00
Módulo 50%	MPa	1,20	1,33	1,20	1,20
Módulo 100%	MPa	2,00	2,40	2,10	2,17
Módulo 300%	MPa	10,47	11,03	10,53	10,53

Índice de refuerzo		5,24	4,60	5,01	4,86
Tracción	MPa	17,33	16,27	17,23	16,57
Alargamiento	%	470,40	446,60	474,00	462,80
M300-M100		8,47	8,63	8,43	8,36
Durómetro Shore "A"	shore A	62,60	64,40	63,00	64,60
Rebote Zwick, temperatura ambiente	por ciento	32,00	35,00	33,20	31,60
Rebote Zwick, 70 Celsius	por ciento	47,70	50,40	50,00	48,60
Rebote delta, 70°C – TA	por ciento	15,70	15,40	16,80	17,00

EJEMPLO 6

5 Preparación de (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano

Este ejemplo ilustra la preparación de un alcoxisilano de tiocarboxilato a partir de un silano que contiene dos grupos vinilo y un tioácido. En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 3 L, equipado con varilla agitadora magnética, sonda/controlador de la temperatura, camisa calefactora, embudo de adición, condensador, entrada de aire y un purificador de hidróxido de sodio se cargó ácido tio-octanoico (780,1 gramos, 4,87 moles). Se burbujeó aire en el tioácido por medio de la entrada de aire cuando el tubo se encontraba por debajo de la superficie del tioácido. (2-trietoxisililetil)-divinilciclohexano (755,0 gramos; 2,31 moles) se añadió lentamente al tioácido por medio de un embudo de adición a lo largo de un período de 32 minutos. La adición comenzó a 22,3°C y se produjo una ligera reacción exotérmica que elevó la temperatura a 34,9°C. Después, la mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 84,8°C a lo largo de 3 horas. Se añadió di(peróxido de *terc*-butilo) (1,1 gramos) y se agitó durante 2 horas. Se añadió 2,2'-azoisobutironitrilo (1,2 gramos, de Aldrich Chemical) y la mezcla se calentó durante 4,4 horas adicionales a 85°C. El ácido tio-octanoico (32,4 gramos) se separó a presión reducida (0,5 mm de Hg) y temperatura elevada de 167°C para dar 1.472,1 gramos de producto. El análisis por ¹³C-RMN indicaba que el 95% de la reacción se producía entre el ácido tio-octanoico y los grupos vinilo de (2-trietoxisililetil)divinilciclohexano.

20

EJEMPLO 7

Preparación de (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano

Este ejemplo ilustra la preparación de un alcoxisilano de tiocarboxilato a partir de un silano que contiene dos grupos vinilo y un tioácido. En un matraz de fondo redondo, de tres bocas y de 3 L, equipado con una varilla agitadora magnética, sonda/controlador de la temperatura, camisa calefactora, embudo de adición, condensador, entrada de aire y un purificador de hidróxido de sodio se cargó ácido tiopropanoico (591,8 gramos, 6,49 moles). Se burbujeó aire en el tioácido por medio de la entrada de aire cuando el tubo se encontraba por debajo de la superficie del tioácido. (2-trietoxisililetil)-divinilciclohexano (1.052,0 gramos, 3,22 moles) se añadió al tioácido por medio de un embudo de adición a lo largo de un período de 15 minutos. La adición comenzó a 21,0°C y se produjo una reacción exotérmica que elevó la temperatura a 86,7°C. Después de 70 minutos, la mezcla de reacción se calentó luego para mantener una temperatura de aproximadamente 86°C durante 20 minutos adicionales. Se añadió 2,2'-azoisobutironitrilo (1,2 gramos, de Aldrich Chemical) y la mezcla se calentó durante una hora a 86°C. Di(peróxido de *terc*-butilo) (2,0 gramos) se cargó a la mezcla de reacción y se calentó durante 7 horas a 86°C. El ácido tiopropanoico se separó a presión reducida (0,5 mm de Hg) y temperatura elevada de 70°C para dar el producto.

35

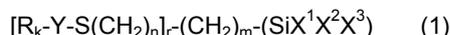
Es de señalar que los ejemplos que anteceden han sido proporcionados meramente con un fin explicativo y de modo alguno han de considerarse como limitantes de la presente invención.

40

REIVINDICACIONES

1.- Una composición para neumáticos, formada al combinar al menos:

5 un compuesto de fórmula (1):



en donde cada aparición de Y es una especie polivalente $(Q)_zA(=E)$, y en donde

10 el átomo (A) fijado al heteroátomo insaturado (E) está fijado al azufre que, a su vez, está enlazado a través de un grupo $-(CH_2)_nG(CH_2)_m-$ al átomo de silicio;

cada aparición de R se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno lineales, cíclicos o ramificados, grupos arilo y grupos aralquilo, conteniendo cada uno de los R hasta 18 átomos de carbono;

15 cada aparición de G se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbonado trivalente o polivalente de 3 a 30 átomos de carbono, derivado mediante sustitución de alcano, alqueno o aralcano, o un grupo heterocarbonado trivalente o polivalente de 2 a 29 átomos de carbono, con la condición de que G contenga una estructura cíclica (anillo);

cada aparición de X^1 se selecciona independientemente de cualquier grupo hidrolizable de $-Cl$, $-Br$, R^1O- , $R^1C(-D)O-$, $R^1_2C=NO-$, R^1_2NO- o R_2N- , en donde cada uno de R^1 se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo, conteniendo cada uno de los R^1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono;

20 cada aparición de X^2 y X^3 se selecciona independientemente de los miembros listados para R^1 y X^1 ;

cada aparición de Q se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y $(-NR-)$;

cada aparición de A se selecciona independientemente de carbono, azufre, fósforo y sulfonilo;

cada aparición de E se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y NR^1 ;

25 k es 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r es 2 a 4; z es 0 a 2; con la condición de que si A es fósforo, entonces k es 2;

al menos un caucho vulcanizable seleccionado de cauchos naturales, cauchos de poli-isopreno sintéticos, cauchos de poli-isobutileno, cauchos de polibutadieno y cauchos de estireno-butadieno aleatorios (SBR); y

un material de carga activo que incluye al menos un material de carga activo seleccionado de negros de carbono, sílices; materiales de carga basados en silicio y óxidos de metales presentes en una cantidad combinada de al

30 menos 35 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de las que al menos 10 partes en peso son negro de carbono, sílice o una combinación de los mismos; y en donde la composición para neumáticos se formula de modo de que sea vulcanizable para formar una mezcla de componentes para neumáticos con una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95 y una temperatura de transición vítrea T_g ($E''_{máx}$) no menor que $-80^\circ C$ y no mayor que $0^\circ C$.

35 2.- La composición para neumáticos de la reivindicación 1, en donde Y se selecciona de

$-C(=NR^1)-$; $-SC(=NR^1)-$; $-SC(=O)-$; $(-NR^1)C(=O)-$; $(-NR^1)C(=S)-$; $-OC(=O)-$; $-OC(=S)-$; $-C(=O)-$; $-SC(=S)-$; $-C(=S)-$; $-S(=O)-$; $-S(=O)_2-$; $-OS(=O)_2-$; $(-NR)S(=O)_2-$; $-SS(=O)-$; $-OS(=O)-$; $(-NR^1)S(=O)-$; $-SS(=O)_2-$; $(-S)_2P(=O)-$; $(-S)P(=O)-$; $-P(=O)(-)-$; $(-S)_2P(=S)-$; $(-S)P(=S)-$; $-P(=S)(-)-$; $(-NR^1)_2P(=O)-$; $(-NR)(-S)P(=O)-$; $(-O)(-NR^1)P(=O)-$; $(-O)(-S)P(=O)-$; $(-O)_2P(=O)-$; $(-O)P(=O)-$; $(-NR^1)P(=O)-$; $(-NR^1)_2P(=S)-$; $(-NR^1)(-S)P(=S)-$; $(-O)(-NR^1)P(=S)-$; $(-O)(-S)P(=S)-$; $(-O)_2P(=S)-$; $(-O)P(=S)-$; y $(-NR^1)P(=S)-$.

3.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde X^1 se selecciona de metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, hidroxilo, cloro y acetoxi, y X^2 y X^3 se seleccionan cada uno, independientemente, de metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, hidroxilo, cloro y acetoxi, metilo, etilo, propilo, isopropilo, sec-butilo, fenilo, vinilo, ciclohexilo, butilo, hexilo, octilo, laurilo y octadecilo.

4.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde G es una estructura derivable de vinilnorborneno, vinilciclohexeno, limoneno o trivinilciclohexano.

5.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde G es una estructura derivable mediante trisustitución de ciclopentano, tetrahidrociclopentadieno, ciclohexano, ciclodecano, ciclododecano, cualquiera de los ciclododecenos, cualquiera de los ciclododecadienos, cicloheptano, cualquiera de los cicloheptenos o cualquiera de los cicloheptadienos; cianurato trisustituido, piperazina, ciclohexanona o ciclohexenona.

6.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde G es una estructura derivable de benceno, tolueno, mesitileno o naftaleno trisustituido.

7.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde R es uno de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, dodecilo, octadecilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, fenetilo, metilalilo y aililo.

8.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de Q se selecciona,

independientemente, de oxígeno, azufre y NR^1 , A es carbono y E se selecciona, independientemente, de oxígeno, azufre o NR^1 .

- 5 9.- La composición para neumáticos según la reivindicación 6, en donde Y se selecciona de $-\text{C}(=\text{NR})-$, $-\text{SC}(=\text{NR})-$, $\text{NR}^1\text{C}(=\text{NR}^1)-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{SG}(=\text{O})-$, $-\text{OC}(=\text{O})-$, $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{S})-$, $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{S})-$ y $-\text{SC}(=\text{S})-$.
- 10.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde Y es $-\text{C}(=\text{O})-$.
- 10 11.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde m es 2-4 y n es 1-4.
- 12.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de m es 2-4 y n es 2-4.
- 13.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de m es 2 y n es 2.
- 15 14.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de G es un hidrocarburo sustituido que contiene al menos un anillo y de 1 a 18 átomos de carbono.
- 15.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de G se selecciona de ciclopentano sustituido; ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclododecano y benceno.
- 20 16.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de R se selecciona de un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 8 átomos de carbono.
- 17.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de R es uno de hidrógeno, metilo, etilo y propilo.
- 25 18.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde una suma de los átomos de carbono dentro de los grupos R dentro de la molécula es de 2 a 16,
- 30 19.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde cada aparición de G se selecciona de un ciclohexano o benceno trisustituido, R es un grupo de cadena lineal que posee de 1 a 8 átomos de carbono; $r = 2$ y $m = 1$ ó 2, y $n = 1$ ó 2.
- 35 20.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde el compuesto es cualquier isómero de 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopentil)benceno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxohexil)benceno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxoheptil)benceno, 1-(2-tripropoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopentil)benceno, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxopentil)benceno, 1-(2-dietoximetilsililetil)-3,5-bis(3-tia-4-oxopentil)benceno, 4-(2-dimetiletoxisililetil)-1,2-bis-(3'-tia-4-oxopentil)benceno, 4-(2'-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxopentil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(2-tia-3-oxopentil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(2-tia-3-oxopentil)ciclohexano, 4-(2-dietoximetilsililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano, 4-(2-dimetiletoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxohexil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclohexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano, 4-(2-dimetiletoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclohexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-5-aza-5-metildodecil)ciclohexano, (2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3,5-ditia-4-oxododecil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopentil)mesitileno y 6-(2-trietoxisililpropil)-2,2-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexanona, y mezclas de los mismos.
- 50 21.- La composición para neumáticos según la reivindicación 1, en donde el material de carga activo y el compuesto se combinan para formar una composición de carga libremente fluyente antes de combinarla con el al menos un caucho vulcanizable.
- 55 22.- Un neumático, del que al menos un componente comprende la composición para neumáticos curada obtenida de la composición para neumáticos de la reivindicación 1.