

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 929**

51 Int. Cl.:

**C08K 9/06** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

**C08K 5/5475** (2006.01)

**C08K 5/548** (2006.01)

**C08K 5/549** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2006 E 06117372 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1754749**

54 Título: **Mezclas de cauchos**

30 Prioridad:

**17.08.2005 DE 102005038794**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.03.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**

**Rellinghauser Strasse 1-11**

**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KORTH, KARSTEN;**

**HASSE, ANDRE;**

**WITZSCHE, SUSANN;**

**KLOCKMANN, OLIVER y**

**ALBERT, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 397 929 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

Mezclas de cauchos

5 La presente invención se refiere a mezclas de cauchos, a un procedimiento para su preparación así como a su uso.

A partir del documento US 4.048.206 se conoce la síntesis de compuestos de la fórmula general  $X'-Z'-Si(OR')_3N$ , en donde pueden ser  $X' = \text{halógeno}$ ,  $HS-$ ,  $Z' = \text{hidrocarburo bivalente}$  y  $R' = -CH_2-CH_2-$  o  $-CH(CH_3-CH_2-$ .

10 Además, a partir de J. Gen. Chem. USSR (EN) 45(6), 1975, 1366 (Voronkov et al.), se conoce la síntesis de  $NCS-CH_2-Si(O-CH_2-CH_2)_3N$  y  $NCS-CH_2-CH_2-CH_2-Si(O-CH_2-CH_2)_3N$  mediante transesterificación de los correspondientes metoxisilanos con trietanolamina bajo liberación de metanol.

15 A partir del documento EP 0 919 558 se conocen derivados de silano de la fórmula  $R'''-Si(O-CR'R''-CR'R')_3N$ , en donde al menos un  $R''$  es un grupo alquenoiloxialquilo. Estos derivados de silano pueden utilizarse en compuestos de silicona.

El uso de mercaptoalquiltrialcoxisilanos con cargas silicáticas en mezclas de cauchos reticuladas con azufre se conoce, entre otros, del documento US 4.002.594.

20 A partir del documento US 3 997 581 se conoce un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula  $Z\text{-alk-S}_x\text{-alk-Z}$ , en donde  $Z$  puede ser igual a  $Si(OC_2H_4)_3N$ , en donde  $Z\text{-alk-SH}$  se hace reaccionar con azufre.

25 El inconveniente de los mercaptoalquiltrialcoxisilanos conocidos en mezclas de cauchos reticuladas con azufre es la reacción prematura indeseada con el caucho durante el proceso de mezclado, lo cual dificulta el tratamiento debido a viscosidades crecientes de la mezcla.

Misión de la invención es preparar mezclas de cauchos con una aptitud para el tratamiento mejorada y mejores propiedades de vulcanizado.

30 Objeto de la invención son mezclas de cauchos que se caracterizan porque contienen al menos un caucho y al menos un compuesto orgánico de silicio de la fórmula general (I),

35  $(Q-)_kG-Si(-O-CX^1X^2-CX^1X^3)_3N$  (I),

en donde

40  $Q$ , igual o diferente, e independientemente uno de otro, es  $-\text{halógeno}$ , preferiblemente cloro, bromo o yodo,  $-SCN$  o  $-SH$ ,

$k$  es igual a 1 y 2,

45  $G$  es una cadena hidrocarbonada ( $C_1-C_{24}$ ), preferiblemente ( $C_2-C_{24}$ ), de manera particularmente preferida ( $C_3-C_{20}$ ), de manera muy particularmente preferida ( $C_4-C_{18}$ ), de manera extraordinariamente preferida ( $C_5-C_{18}$ ) no ramificada, cíclica o ramificada, sustituida o no sustituida, saturada o insaturada, di-, tri-, tetra- o penta-valente, eventualmente las cadenas hidrocarbonadas pueden contener también compuestos alquilaromáticos (aralquilo) o aromáticos o pueden estar sustituidos con ellos, preferiblemente las cadenas hidrocarbonadas sustituidas pueden estar sustituidas con halógeno, por ejemplo  $Cl$  o  $Br$ ,  $-COOR$  o  $HS-$ ,

50  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$ , en cada caso independientemente uno de otro, significan hidrógeno ( $-H$ ), alquil ( $C_1-C_{16}$ )- de cadena lineal no sustituido o ramificado no sustituido, preferiblemente alquil ( $C_1-C_8$ )- de cadena lineal no sustituido o ramificado no sustituido, de manera particularmente preferida metilo o etilo, o un grupo arilo preferiblemente fenilo.

El caucho puede ser preferiblemente un caucho de dieno.

55  $G-Si$  puede ser, para  $k$  igual a 1, preferiblemente  $-CH_2-Si$ ,  $-CH_2CH_2-Si$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-Si$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-Si$ ,  $-CH(CH_3)-Si$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-Si$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-Si$ ,  $-C(CH_3)_2-Si$ ,  $-CH(C_2H_5)-Si$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)-Si$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2CH_2-Si$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-Si$ ,  $-CH_2-C_6H_4-CH_2-Si$ ,  $-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-Si$  o  $-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-Si$ .

G-Si puede ser, para k igual a 2, preferiblemente -CH(-)-Si, -CH<sub>2</sub>-CH(-)-Si, -CH<sub>2</sub>-CH(-)-CH<sub>2</sub>-Si, -CH<sub>2</sub>-CH(-)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si, -CH<sub>2</sub>C(-)(CH<sub>3</sub>)-Si, -CH(CH<sub>3</sub>)CH(-)-Si, -CH<sub>2</sub>-CH(-)-CH(CH<sub>3</sub>)-Si, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(-)-CH<sub>2</sub>-Si, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)(-)-CH<sub>2</sub>-Si o -CH<sub>2</sub>-CH(-)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si.

5 Compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I) pueden ser mezclas de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I).

10 Compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I) pueden ser compuestos parcialmente hidrogenados de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I).

Compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I), con k igual a 1, pueden ser:

15 Cl-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Cl-CH<sub>2</sub>-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

20 Cl-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Cl-CH<sub>2</sub>-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

25 Br-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Br-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

30 Br-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
Br-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

35 I-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
I-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
I-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
I-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

40 I-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
I-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
I-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
I-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

45 NCS-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
NCS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
NCS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
NCS-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

50 NCS-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
NCS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
NCS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH (CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
NCS-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

55 HS-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,  
HS-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N,

$\text{HS-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ , o  
 $\text{HS-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ .

5

Compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I), con k igual a 2, pueden ser:

- $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(Cl)-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(Cl)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 10  $\text{Cl-CH}_2\text{-C(Cl)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
  
 $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(Cl)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(Cl)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{Cl-CH}_2\text{-C(Cl)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 15  
 $\text{Br-CH}_2\text{-CH(Br)-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{Br-CH}_2\text{-CH(Br)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{Br-CH}_2\text{-C(Br)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
  
 $\text{Br-CH}_2\text{-CH(Br)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{Br-CH}_2\text{-CH(Br)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{Br-CH}_2\text{-C(Br)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 20  
 $\text{I-CH}_2\text{-CH(I)-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{I-CH}_2\text{-CH(I)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{I-CH}_2\text{-C(I)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 25  
 $\text{I-CH}_2\text{-CH(I)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{I-CH}_2\text{-CH(I)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{I-CH}_2\text{-C(I)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 30  
 $\text{NCS-CH}_2\text{-CH(SCN)-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{NCS-CH}_2\text{-CH(SCN)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{NCS-CH}_2\text{-C(SCN)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 35  
 $\text{NCS-CH}_2\text{-CH(SCN)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{NCS-CH}_2\text{-CH(SCN)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{NCS-CH}_2\text{-C(SCN)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
  
 $\text{HS-CH}_2\text{-CH(SH)-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{HS-CH}_2\text{-CH(SH)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{HS-CH}_2\text{-C(SH)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 40  
 $\text{HS-CH}_2\text{-CH(SH)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ ,  
 $\text{HS-CH}_2\text{-CH(SH)-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$  o  
 $\text{HS-CH}_2\text{-C(SH)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si(-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)}_3\text{N}$ .  
 45

Los compuestos orgánicos de silicio de la fórmula (I) se pueden preparar haciendo reaccionar al menos un compuesto de la fórmula general (II),

50



en donde G, Q y k tienen los significados arriba indicados y Alk, independientemente uno de otro, es alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ ), preferiblemente metilo, etilo o propilo,

55 con compuestos de la fórmula general III,



en donde  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  tienen los significados arriba indicados,  
con separación de Alk-OH, y Alk-OH se separa de la mezcla de reacción.

5 La reacción puede tener lugar de forma catalizada o no catalizada. El Alk-OH puede ser separado de la mezcla de reacción de forma continua o discontinua.

Ejemplos de compuestos de la fórmula general III pueden ser: trietanolamina, triisopropanolamina y  $[HO-CH(fenil)CH_2]_3N$ .

10 Un bajo contenido en agua de los compuestos de la fórmula III utilizados puede repercutir favorablemente sobre la composición y las propiedades del producto de los compuestos. Preferiblemente, los compuestos de la fórmula III pueden presentar un contenido en agua menor que 1% en peso, de manera particularmente preferida menor que 0,5% en peso, de manera muy particularmente preferida menor que 0,3% en peso, de manera extraordinariamente preferida menor que 0,2% en peso.

15 La reacción puede llevarse a cabo en disolventes orgánicos típicos con un punto de ebullición menor que 200°C, preferiblemente menor que 160°C, de manera particularmente preferida menor que 130°C, de manera muy particularmente preferida menor que 100°C.

20 La reacción puede llevarse a cabo en ausencia de disolventes orgánicos con un punto de ebullición menor que 220°C preferiblemente menor que 180°C, de manera particularmente preferida menor que 150°C, de manera muy particularmente preferida menor que 120°C.

25 La reacción puede llevarse a cabo en ausencia de disolventes orgánicos.

La reacción puede llevarse a cabo de modo que al menos un compuesto de partida se encuentre en masa fundida, disolución o suspensión.

30 La reacción puede llevarse a cabo de modo que al menos un producto de la reacción se encuentre en masa fundida, disolución o suspensión.

Puede preferirse la reacción en ausencia de disolventes orgánicos debido al mayor rendimiento conseguido frente a reacciones en disolventes.

35 Puede preferirse la reacción en ausencia de disolventes orgánicos debido a la mayor pureza conseguida de los productos frente a reacciones en disolventes.

Puede preferirse la reacción en ausencia de disolventes orgánicos debido a la ausencia de trazas de disolventes en los productos.

40 Puede preferirse la reacción en ausencia de disolventes orgánicos debido a la minimización de compuestos volátiles (compuestos orgánicos volátiles = VOC – siglas en inglés) en los productos obtenidos.

45 Puede preferirse la reacción en ausencia de disolventes orgánicos debido a la renuncia a una etapa de secado técnica del procedimiento para la eliminación de trazas de disolventes, frente a la reacción en disolventes orgánicos.

En calidad de catalizador en el procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula (I) pueden emplearse catalizadores exentos de metales o con contenido en metales.

50 En calidad de catalizadores con contenido en metales pueden emplearse compuestos de metales del Grupo 3° - 7°, del Grupo 13° - 14° y/o del Grupo de los lantánidos.

En calidad de catalizadores con contenido en metales pueden emplearse compuestos de metales de transición.

55 Los catalizadores con contenido en metales pueden ser compuestos de metales tales como, por ejemplo, cloruros de metales, óxidos de metales, oxiclорuros de metales, sulfuros de metales, sulfocloruros de metales, alcoholatos de metales, tiolatos de metales, oxialcoholatos de metales, amidas de metales, imidas de metales o compuestos de metales de transición con múltiples ligandos unidos.

Por ejemplo, en calidad de compuestos de metales pueden utilizarse haluros, amidas o alcoholatos del 3º Grupo principal, ( $M^{3+} = B, Al, Ga, In, Tl$ :  $M^{3+}(OMe)_3$ ,  $M^{3+}(OEt)_3$ ,  $M^{3+}(OC_3H_7)_3$ ,  $M^{3+}(OC_4H_9)_3$ ),

haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas con ligandos varias veces unidos a compuestos del Grupo de los lantánidos (tierras raras, número ordinal 58 a 71 en el Sistema Periódico de los Elementos), haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas con ligandos varias veces unidos a compuestos del 3º Grupo Secundario ( $M^{3+} = Sc, Y, La$ :  $M^{3+}(OMe)_3$ ,  $M^{3+}(OEt)_3$ ,  $M^{3+}(OC_3H_7)_3$ ,  $M^{3+}(OC_4H_9)_3$ ,  $cpM^{3+}(Cl)_2$ ,  $cpM^{3+}(OMe)_2$ ,  $cpM^{3+}(OEt)_2$ ,  $cpM^{3+}(NMe_2)_2$  con  $cp =$  ciclopentadienilo),

haluros, sulfuros, amidas, tiolatos o alcoholatos del 4º Grupo Principal ( $M^{4+} = Si, Ge, Sn, Pb$ :  $M^{4+}(OMe)_4$ ,  $M^{4+}(OEt)_4$ ,  $M^{4+}(OC_3H_7)_4$ ,  $M^{4+}(OC_4H_9)_4$ ;  $M^{2+} = Sn, Pb$ :  $M^{2+}(OMe)_2$ ,  $M^{2+}(OEt)_2$ ,  $M^{2+}(OC_3H_7)_2$ ,  $M^{2+}(OC_4H_9)_2$ ), dilaurato de estaño, diacetato de estaño,  $Sn(OBu)_2$ ,

haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas con ligandos varias veces unidos a compuestos del 4º Grupo Secundario ( $M^{4+} = Ti, Zr, Hf$ :  $M^{4+}(F)_4$ ,  $M^{4+}(Cl)_4$ ,  $M^{4+}(Br)_4$ ,  $M^{4+}(I)_4$ ,  $M^{4+}(OMe)_4$ ,  $M^{4+}(OEt)_4$ ,  $M^{4+}(OC_3H_7)_4$ ,  $M^{4+}(OC_4H_9)_4$ ,  $cp_2Ti(Cl)_2$ ,  $cp_2Zr(Cl)_2$ ,  $cp_2Hf(Cl)_2$ ,  $cp_2Ti(OMe)_2$ ,  $cp_2Zr(OMe)_2$ ,  $cp_2Hf(OMe)_2$ ,  $cpTi(Cl)_3$ ,  $cpZr(Cl)_3$ ,  $cpHf(Cl)_3$ ,  $cpTi(OMe)_3$ ,  $cpZr(OMe)_3$ ,  $cpHf(OMe)_3$ ,  $M^{4+}(NMe_2)_4$ ,  $M^{4+}(NEt_2)_4$ ,  $M^{4+}(NHC_4H_9)_4$ ),

haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas con ligandos varias veces unidos a compuestos del 5º Grupo Secundario ( $M^{5+}, M^{4+}$  o  $M^{3+} = V, Nb, Ta$ :  $M^{5+}(OMe)_5$ ,  $M^{5+}(OEt)_5$ ,  $M^{5+}(OC_3H_7)_5$ ,  $M^{5+}(OC_4H_9)_5$ ,  $M^{3+}O(OMe)_3$ ,  $M^{3+}O(OEt)_3$ ,  $M^{3+}O(OC_3H_7)_3$ ,  $M^{3+}O(OC_4H_9)_3$ ,  $cpV(OMe)_4$ ,  $cpNb(OMe)_3$ ,  $cpTa(OMe)_3$ ,  $cpV(OMe)_2$ ,  $cpNb(OMe)_3$ ,  $cpTa(OMe)_3$ ),

haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas con ligandos varias veces unidos a compuestos del 6º Grupo Secundario ( $M^{6+}, M^{5+}$  o  $M^{4+} = Cr, Mo, W$ :  $M^{6+}(OMe)_6$ ,  $M^{6+}(OEt)_6$ ,  $M^{6+}(OC_3H_7)_6$ ,  $M^{6+}(OC_4H_9)_6$ ,  $M^{6+}O(OMe)_4$ ,  $M^{6+}O(OEt)_4$ ,  $M^{6+}O(OC_3H_7)_4$ ,  $M^{6+}O(OC_4H_9)_4$ ,  $M^{6+}O_2(OMe)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OEt)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OC_3H_7)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OC_4H_9)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OSiMe_3)_2$ ) o haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas con ligandos varias veces unidos a compuestos del 7º Grupo Secundario ( $M^{7+}, M^{6+}, M^{5+}$  o  $M^{4+} = Mn, Re$ :  $M^{7+}O(OMe)_5$ ,  $M^{7+}O(OEt)_5$ ,  $M^{7+}O(OC_3H_7)_5$ ,  $M^{7+}O(OC_4H_9)_5$ ,  $M^{7+}O_2(OMe)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OEt)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OC_3H_7)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OC_4H_9)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OSiMe_3)_3$ ,  $M^{7+}O_3(OSiMe_3)$ ,  $M^{7+}O_3(CH_3)$ ).

Los compuestos de metales y metales de transición pueden poseer un punto de coordinación libre en el metal.

En calidad de catalizadores pueden utilizarse también compuestos de metales o de metales de transición que se forman mediante la adición de agua a compuestos de metales o de metales de transición hidrolizables.

Por ejemplo, en calidad de catalizadores con contenido en metales pueden emplearse alcóxidos de titanio.

En particular, en calidad de catalizadores pueden emplearse titanatos tales como, por ejemplo, ortotitanato de tetra-n-butilo, ortotitanato de tetraetilo, ortotitanato de tetra-n-propilo u ortotitanato de tetra-iso-propilo.

En calidad de catalizadores exentos de metales pueden emplearse ácidos orgánicos.

En calidad de ácidos orgánicos pueden emplearse, por ejemplo, ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, compuestos de trialquilamonio  $R_3NH^+X^-$  o bases orgánicas tales como, por ejemplo, trialquilaminas  $NR_3$ .

El procedimiento de preparación puede llevarse a cabo a la presión normal o presión reducida, preferiblemente entre 1 y 600 mbar, de manera particularmente preferida entre 5 a 400 mbar, de manera muy particularmente preferida entre 5 y 200 mbar.

El procedimiento de preparación puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas entre 50°C y 200°C, preferiblemente entre 70°C y 180°C, de manera particularmente preferida entre 90°C y 150°C.

A la mezcla de reacción pueden añadirse, antes o durante la reacción, sustancias que fomentan el transporte de agua desde el producto mediante formación de mezclas azeótropas. Las sustancias correspondientes pueden ser compuestos alifáticos cíclicos o de cadena lineal, compuestos aromáticos, compuestos aromático-alifáticos mixtos, éteres, alcoholes o ácidos. Por ejemplo, pueden emplearse hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, etilenglicol, tetrahidrofurano, dioxano, ácido fórmico, ácido acético, acetato de etilo o

dimetilformamida.

La reacción puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua.

- 5 En el caso del procedimiento de preparación pueden añadirse aditivos a la mezcla de reacción antes, durante o después de la reacción. Los aditivos pueden añadirse preferiblemente antes de la reacción.

Para evitar reacciones de condensación, puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción en un entorno anhidro y de manera ideal en una atmósfera de gas inerte.

- 10 Los compuestos orgánicos de silicio de la fórmula (I) pueden utilizarse en calidad de inductores de la adherencia entre materiales inorgánicos, por ejemplo fibras de vidrio, metales, cargas oxídicas o ácidos silícicos, y polímeros orgánicos, por ejemplo duroplastos, termoplastos o elastómeros, o bien como agentes de reticulación y agentes modificadores de la superficie. Los compuestos orgánicos de silicio de la fórmula (I) pueden utilizarse como reactivos de acoplamiento en mezclas de cauchos cargadas, por ejemplo superficies de rodadura de neumáticos.

- 15 Los compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I) pueden emplearse en cantidades de 0,1 a 50% en peso, preferiblemente 0,1 a 25% en peso, de manera particularmente preferida 1 a 20% en peso, referida a la cantidad del caucho empleado.

- 20 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de las mezclas de caucho de acuerdo con la invención, el cual se caracteriza porque se mezcla al menos un caucho y un compuesto orgánico de silicio de la fórmula (I).

- 25 La mezcla de cauchos puede contener al menos una carga.

La adición de los compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I), así como la adición de las cargas puede tener lugar a temperaturas de la masa fundida de 100 a 200°C. Sin embargo, también puede tener lugar a temperaturas más bajas de 40 a 100°C, por ejemplo junto con otros coadyuvantes del caucho.

- 30 Los compuestos orgánicos de silicio de la fórmula (I) pueden añadirse al proceso de mezclado tanto en forma pura como también extendidos sobre un soporte orgánico o inorgánico inerte, así como hechos reaccionar previamente con un soporte orgánico o inorgánico. Materiales de soporte preferidos pueden ser ácidos silícicos precipitados o pirógenos, ceras, termoplastos, silicatos naturales o sintéticos, óxidos naturales o sintéticos, preferiblemente óxido de aluminio o negros de carbono. Además, los compuestos orgánicos de silicio pueden añadirse al proceso de mezclado también habiendo reaccionado previamente con la carga a emplear.

- 40 Los compuestos orgánicos de silicio de la fórmula (I) pueden añadirse al proceso de mezclado mezclados físicamente con una sustancia orgánica o una mezcla de sustancias orgánicas. La sustancia orgánica o la mezcla de sustancias orgánicas pueden contener polímeros u oligómeros. Los polímeros u oligómeros pueden ser polímeros u oligómeros con contenido en heteroátomos, por ejemplo alcohol etilen-vínilico, etileno-acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo) y/o poli(alcoholes vinílicos). Los polímeros u oligómeros pueden ser elastómeros saturados o insaturados, preferiblemente SBR en emulsión y/o SBR en disolución. El punto de fusión de la mezcla a base de compuestos orgánicos de silicio y sustancia orgánica o una mezcla de sustancias orgánicas puede oscilar entre 50 y 200°C, preferiblemente entre 70 y 180°C, de manera particularmente preferida entre 70 y 150°C, de manera muy particularmente preferida entre 70 y 130°C, de manera extraordinariamente preferida entre 90 y 110°C. La sustancia orgánica o la mezcla de sustancias orgánicas puede contener al menos una cera olefínica y/o ácidos carboxílicos de cadena larga.

- 50 En calidad de cargas pueden emplearse para las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención las siguientes cargas:

- Negros de carbono: los negros de carbono a utilizar en este caso pueden prepararse según el proceso de negro de carbono a la llama, en horno, negro de carbono de gas, o negro de carbono térmico. Los negros de carbono pueden tener una superficie según BET de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g. Los negros de carbono pueden estar también eventualmente dotados tal como, por ejemplo, con Si.
- Ácidos silícicos amorfos, preparados, por ejemplo, mediante precipitación de disoluciones de silicatos

(ácidos silícicos precipitados) o hidrólisis a la llama de haluros de silicio (ácidos silícicos pirógenos). Los ácidos silícicos amorfos pueden tener una superficie específica de 5 a 1000 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g (superficie según BET) y un tamaño de partículas primarias de 10 a 400 nm. Los ácidos silícicos pueden presentarse, eventualmente, también como óxidos mixtos con otros óxidos de metales tales como

5 - óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.  
- Silicatos sintéticos tales como silicato de aluminio o silicatos de metales alcalinotérreos, por ejemplo silicato de magnesio o silicato de calcio. Los silicatos sintéticos tienen superficies según BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g y diámetros de partículas primarias de 10 a 400 nm.

10 - Óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.

- Silicatos naturales tales como caolín y otros ácidos silícicos que se presentan de forma natural.

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

15 Preferiblemente, pueden emplearse ácidos silícicos amorfos, preparados mediante precipitación de disoluciones de silicatos (ácidos silícicos precipitados) con superficies según BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g, en cantidades de 5 a 150 partes en peso, en cada caso referidas a 100 partes de caucho.

20 Las cargas mencionadas pueden emplearse solas o en mezcla. En una realización particularmente preferida del procedimiento pueden emplearse, para la preparación de las mezclas, 10 a 150 partes en peso de cargas de color claro, eventualmente junto con 0 a 100 partes en peso de negro de carbono, así como 1 a 20 partes en peso de un compuesto de los compuestos orgánicos de silicio, en cada caso referido a 100 partes en peso de caucho.

25 Para la preparación de las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención se adecuan, junto al caucho natural, también caucho sintético. Cauchos sintéticos preferidos se describen, por ejemplo, en W. Hofmann, Kautschuktechnologie, editorial Genter, Stuttgart 1980. Entre otros, comprenden

- polibutadieno (BR),

30 - poliisopreno (IR),

- copolímeros de estireno/butadieno, por ejemplo SBR en emulsión (E-SBR) o SBR en disolución (L-SBR), preferiblemente con un contenido en estireno de 1 a 60% en peso, de manera particularmente preferida de 2 a 50% en peso, referido al polímero total,

35

- cloropreno (CR),

- copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR),

40 - copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, preferiblemente con un contenido en acrilonitrilo de 5 a 60% en peso, preferiblemente 10 a 50% en peso, referido al polímero total (NBR),

- caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR),

45 - copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM) o

- cauchos arriba mencionados que poseen, adicionalmente, grupos funcionales tales como, p. ej., grupos carboxi, silanol o epoxi, por ejemplo, NR epoxidado, NBR carboxi-funcionalizado o SBR silanol- (-SiOH) o bien siloxi- (-Si-OR) funcionalizado,

50 así como mezclas de estos cauchos. Para la fabricación de superficies de rodadura de neumáticos para vehículos de turismo son de particular de interés cauchos L-SBR polimerizados de forma aniónica (SBR en disolución) con una temperatura de transición vítrea por encima de -50°C, así como sus mezclas con cauchos de dieno.

55 Los vulcanizados de caucho de acuerdo con la invención pueden contener otros coadyuvantes del caucho tales como aceleradores de la reacción, agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, agentes protectores del ozono, coadyuvantes del tratamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad,

agentes propulsores, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, retardantes, óxidos de metales así como activadores tales como difenilguanidina, trietanolamina, polietilenglicol, polietilenglicol terminado en alcoxi, alquil-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-H con y<sup>1</sup> = 2-25, preferiblemente y<sup>1</sup> = 2-15, de manera particularmente preferida y<sup>1</sup> = 3-10, de manera muy particularmente preferida y<sup>1</sup> = 3-6, o hexanotriol, que son conocidos en la industria del caucho.

5 La vulcanización de las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin la adición de activadores nitrogenados tales como, por ejemplo, guanidinas y aminas. En una forma de realización preferida, el vulcanizado de caucho puede estar exento de derivados de guanidina.

10 Los coadyuvantes del caucho pueden emplearse en cantidades conocidas que se orientan, entre otros, en función de la finalidad de uso. Cantidades habituales pueden ser, por ejemplo, cantidades de 0,1 a 50% en peso, referido al caucho. En calidad de reticulantes pueden emplearse azufre o sustancias donantes de azufre. Las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención pueden contener, además de ello, aceleradores de la vulcanización. Ejemplos de aceleradores de la vulcanización adecuados pueden ser mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiuramos, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos. Los aceleradores de la vulcanización y azufre pueden emplearse en cantidades de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso referido al caucho.

20 La vulcanización de las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención puede tener lugar a temperaturas de 100 a 200°C, preferiblemente 130 a 180°C, eventualmente bajo una presión de 10 a 200 bar. La mezcladura de los cauchos con la carga, eventualmente coadyuvantes de caucho y los compuestos orgánicos de silicio puede llevarse a cabo en grupos mezcladores conocidos tales como rodillos, mezcladores internos y extrusoras mezcladoras.

25 Las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo para la fabricación de neumáticos, superficies de rodadura de neumáticos, envoltantes de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, neumáticos, suelas de calzado, anillos junta y elementos amortiguadores.

30 Las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que tienen una aptitud para el tratamiento mejorada y mejores propiedades de vulcanización frente a los mercaptoalquiltrialcoxisilanos conocidos.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 Preparación de HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N

35 (Basado en J. Gen. Chem. USSR (EN), 45, 1975, 1618)

40 El HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N se sintetiza a partir de HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> comercialmente adquirible con una cantidad equimolar de trietanolamina en presencia de Ti(OBu)<sub>4</sub> a 110-140°C bajo presión reducida en el espacio de 180-360 min mediante transesterificación en estado sólido. El etanol resultante se separa por destilación.

### Ejemplo 2 Preparación de Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N

45 (Basado en J. Gen. Chem. USSR (EN), 45, 1975, 1618)

50 El Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N se sintetiza a partir de Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> comercialmente adquirible con una cantidad equimolar de trietanolamina en presencia de Ti(OBu)<sub>4</sub> a 120-160°C bajo presión reducida en el espacio de 180-360 min mediante transesterificación en estado sólido. El etanol resultante se separa por destilación.

### Ejemplo 3 Ensayos técnicos del caucho

55 La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 1. En tal caso, la unidad phr significa porciones en peso referidas a 100 partes del caucho bruto empleado. Los compuestos orgánicos de silicio se emplean en cantidades equimolares, es decir, con una cantidad idéntica de sustancia.

Se examinaron los siguientes agentes de acoplamiento:

En la mezcla 1: mercaptopropiltriethoxisilano, VP Si 263 de Degussa AG (Ejemplo Comparativo)

En la mezcla 2: compuesto orgánico de silicio conforme al Ejemplo 1

- 5 El procedimiento general para la preparación de las mezclas de cauchos y sus vulcanizados se describe en el libro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

Tabla 1:

|                               | Mezcla 1<br>Mercaptopropil-<br>triethoxisilano<br>[phr] | Mezcla 2<br>Compuesto orgánico de<br>silicio conforme al Ej. 1<br>[phr] |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| <b>1ª Etapa</b>               |                                                         |                                                                         |
| Buna VSL 5025-1               | 96                                                      | 96                                                                      |
| Buna CB 24                    | 30                                                      | 30                                                                      |
| Ultrasil 7000 GR              | 80                                                      | 80                                                                      |
| Compuesto orgánico de silicio | 2,4                                                     | 2,51                                                                    |
| ZnO                           | 3                                                       | 3                                                                       |
| Ácido esteárico               | 2                                                       | 2                                                                       |
| Naftolen ZD                   | 10                                                      | 10                                                                      |
| Vulkanox 4020                 | 1,5                                                     | 1,5                                                                     |
| Protektor G 3108              | 1                                                       | 1                                                                       |
| <b>2ª Etapa</b>               |                                                         |                                                                         |
| Etapa discontinua 1           |                                                         |                                                                         |
| <b>3ª Etapa</b>               |                                                         |                                                                         |
| Etapa discontinua 2           |                                                         |                                                                         |
| Vulkacit D                    | 2                                                       | 2                                                                       |
| Vulkacit CZ                   | 1,5                                                     | 1,5                                                                     |
| Perkacit TBzTD                | 0,2                                                     | 0,2                                                                     |
| Azufre                        | 2,2                                                     | 2,2                                                                     |

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

- 15 En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis-1,4-polibutadieno (tipo neodimio) de Bayer AG con un contenido en cis-1,4 de al menos 96% y una viscosidad según Mooney de  $44 \pm 5$ .

Ultrasil 7000 GR es un ácido silícico fácilmente dispersable de Degussa AG y posee una superficie según BET de  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ .

- 20 En calidad de aceite aromático se utiliza Naftolen ZD de Chemetall, en el caso de Vulkanox 4020 se trata de PPD de Bayer AG y Protektor G3108 es una cera protectora del ozono de Paramelt B. V. Vulkacit CZ (CBS) y Vulkacit D (DPG) son productos comerciales de Bayer AG. Perkacit TBzTD (tetrasulfuro de tetrabenciltiuram) es un producto de Flexsys N.V.

- 25 Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de manera correspondiente a la prescripción de mezcladura en la Tabla 2.

Tabla 2

| Etapa 1                |       |                                                                             |
|------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Ajustes                |       |                                                                             |
| Grupo mezclador        |       | Werner & Pfleiderer tipo E                                                  |
| Número de revoluciones |       | 60 min <sup>-1</sup>                                                        |
| Presión del troquel    |       | 5,5 bar                                                                     |
| Volumen vacío          |       | 1,58 L                                                                      |
| Grado de carga         |       | 0,56                                                                        |
| Temp. de flujo         |       | 70 °C                                                                       |
| Proceso de mezclado    |       |                                                                             |
| 0 a                    | 1 min | Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24                                                |
| 1 a                    | 2 min | ½ ácido silícico, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, agente de acoplamiento |
| 2 a                    | 4 min | ½ ácido silícico, Vulkanox, Protektor                                       |
| 4 a                    | 5 min | mezclar                                                                     |
|                        | 5 min | ventilar                                                                    |
| 5 a                    | 6 min | mezclar y retirar                                                           |
| Temp. de la tanda      |       | 145-155°C                                                                   |
| Almacenamiento         |       | 24 h a la temperatura ambiente                                              |

| Etapa 2                |       |                                                                                            |
|------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ajustes                |       |                                                                                            |
| Grupo mezclador        |       | Como en la Etapa 1, a excepción de:                                                        |
| Número de revoluciones |       | 70 min <sup>-1</sup>                                                                       |
| Temp. de flujo         |       | 70 °C                                                                                      |
| Grado de carga         |       | 0,53                                                                                       |
| Proceso de mezclado    |       |                                                                                            |
| 0 a                    | 2 min | Interrumpir la Etapa discontinua 1                                                         |
| 2 a                    | 5 min | Mantener la temperatura de la tanda en 150°C mediante variación del número de revoluciones |
|                        | 5 min | Extraer                                                                                    |
| Temp. de la tanda      |       | 145-155°C                                                                                  |
| Almacenamiento         |       | 4 h a la temperatura ambiente                                                              |

5

| Etapa 3                |       |                                                                                                                                            |
|------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ajustes                |       |                                                                                                                                            |
| Grupo mezclador        |       | Como en la Etapa 1, a excepción de:                                                                                                        |
| Número de revoluciones |       | 40 min <sup>-1</sup>                                                                                                                       |
| Grado de carga         |       | 0,50                                                                                                                                       |
| Temp. de flujo         |       | 50 °C                                                                                                                                      |
| Proceso de mezclado    |       |                                                                                                                                            |
| 0 a                    | 2 min | Etapa discontinua 2, acelerador, azufre                                                                                                    |
|                        | 2 min | Extraer y formar una piel en un laminador-mezclador de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de flujo 50 °C)          |
|                        |       | Homogeneizar:                                                                                                                              |
|                        |       | Entrecortar 3* izquierda, 3* derecha y retirar la piel 8* con ranura del rodillo ancha (6 mm) y 3* con ranura del rodillo estrecha (3 mm). |
|                        |       | < 110°C                                                                                                                                    |
| Temp. de la tanda      |       |                                                                                                                                            |

En la Tabla 3 se recopilan los métodos para el ensayo del caucho.

Tabla 3

| Ensayo físicos                                                                                                                                                                                               | Norma/Condiciones                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| ML 1 + 4, 100°C, 3ª etapa                                                                                                                                                                                    | DIN 53523/3, ISO 667                               |
| Ensayo en el vulcámetro, 165 °C<br>D <sub>máx</sub> -D <sub>min</sub> (dNm)                                                                                                                                  | DIN 53529/3, ISO 6502                              |
| Ensayo de tracción en el anillo, 23 °C<br>Resistencia a la tracción (MPa)<br>Alargamiento a la rotura (%)                                                                                                    | DIN 53504, ISO 37                                  |
| Dureza Shore-A, 23 °C (SH)                                                                                                                                                                                   | DIN 53505                                          |
| Rebote de la bola, 60 °C (%)                                                                                                                                                                                 | ASTM D 5308                                        |
| Ensayo del flexómetro de Goodrich,<br>carrera de 6,35 cm, 25 min, 23 °C<br>temperatura de contacto (°C)<br>temperatura de punción (°C)<br>deformación remanente (%) dureza Shore-A, 23 °C (SH)<br>DIN 53 505 | DIN 53533, ASTM D 623 A                            |
| Propiedades viscoelásticas,<br>60 °C, 16 Hz, fuerza previa de 50 N y<br>factor de pérdida tan $\delta$ (-)                                                                                                   | DIN 53 513, ISO 2856<br>fuerza de amplitud de 25 N |

- 5 La Tabla 4 muestra los resultados del examen técnico del caucho. Las mezclas se vulcanizan durante 25 min a 165°C.

Tabla 4

| Datos de mezcla bruta              | Unidad | Mezcla 1<br>(Ej. comparativo) | Mezcla 2 |
|------------------------------------|--------|-------------------------------|----------|
| ML 1 + 4, 3ª etapa                 | [-]    | 67                            | 62       |
| D <sub>máx</sub> -D <sub>min</sub> | [dNm]  | 13,9                          | 13,9     |
| Vulcanización                      | Unidad | Mezcla 1<br>(Ej. comparativo) | Mezcla 2 |
| Resistencia a la tracción          | [MPa]  | 12,8                          | 13,5     |
| Alargamiento a la rotura           | [%]    | 310                           | 340      |
| Dureza Shore A                     | [-]    | 57                            | 56       |
| Rebote de la bola                  | [%]    | 71,0                          | 71,1     |
| Temperatura de contacto            | [°C]   | 52                            | 50       |
| Temperatura de punción             | [°C]   | 92                            | 89       |
| Deformación remanente              | [%]    | 2,4                           | 2,0      |
| tan $\delta$                       | [-]    | 0,068                         | 0,068    |

- 10 Como se puede reconocer a partir de los datos en la Tabla 4, la mezcla de cauchos 2 se distingue por una elaboración mejorada, dado que la viscosidad de la mezcla es claramente menor. Al mismo tiempo, sin embargo, la D<sub>máx</sub>-D<sub>min</sub> es idéntica, lo que demuestra que la reacción de reticulación es equiparable.

- 15 En el campo de los datos del vulcanizado, la mezcla de cauchos 2 se distingue, frente a la mezcla 1, por una resistencia a la tracción mejorada y un mayor alargamiento a la rotura. Este es un comportamiento de tracción-alargamiento particularmente ventajoso. En el caso de una dureza equiparable, para la mezcla 2 se muestra, además, una acumulación de calor menor y una deformación remanente menor, lo cual es particularmente ventajoso para la duración de mezclas de caucho dinámicamente conformadas tales como superficies de rodadura para neumáticos o elementos amortiguadores.

Por consiguiente, se puede demostrar que mediante el uso de los compuestos orgánicos de silicio conforme a la fórmula I descritos en mezclas de cauchos, frente a mezclas del estado conocido de la técnica, se puede mejorar su elaboración y, al mismo tiempo, alcanzar ventajas en las propiedades del vulcanizado.

Otra ventaja es que en la preparación de las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención se pueden liberar menos componentes volátiles (VOC).

**Ejemplo 4** Preparación de HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N

- 5 El HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N se sintetiza a partir de 349 g de HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> comercialmente adquirible con 280 g de triisopropanolamina en presencia de 6 g de NaOH a 110-140°C bajo presión reducida mediante transesterificación en estado sólido. El etanol resultante se separa por destilación y se obtienen 425 g de un aceite incoloro, muy viscoso.

10 **Ejemplo 5** Examen técnico del caucho

- 15 Las mezclas se prepararon conforme a la receta que se presenta en la Tabla 1 y la prescripción de mezcla de la Tabla 2. La dosificación del compuesto es la misma para el Ejemplo Comparativo (mezcla 3) que en el Ejemplo 3/mezcla 1, es decir 2,4 phr de 3-mercaptopropiltrietoxisilano. El compuesto del Ejemplo 4 se dosifica de manera equimolar con respecto al anterior, es decir, con 2,93 phr (mezcla 4). Los exámenes técnicos del caucho se investigaron conforme a las condiciones de examen de la Tabla 3. Los resultados de los exámenes técnicos del caucho se indican en la Tabla 5

Tabla 5

| Datos de mezcla bruta     | Unidad | Mezcla 3<br>(Ej. comparativo) | Mezcla 4 |
|---------------------------|--------|-------------------------------|----------|
| ML 1 + 4, 3ª etapa        | [-]    | 66                            | 59       |
| Dmáx-Dmin                 | [dNm]  | 15,2                          | 15,9     |
| Vulcanización             | Unidad | Mezcla 3<br>(Ej. comparativo) | Mezcla 4 |
| Resistencia a la tracción | [MPa]  | 14,3                          | 14,3     |
| Alargamiento a la rotura  | [%]    | 355                           | 393      |
| Dureza Shore A            | [-]    | 58                            | 58       |
| Temperatura de contacto   | [°C]   | 58                            | 57       |
| Temperatura de punción    | [°C]   | 107                           | 104      |
| Deformación remanente     | [%]    | 2,9                           | 3,1      |

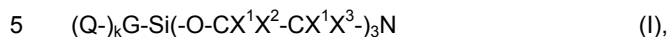
- 20 Tal como se puede reconocer con ayuda de los datos en la Tabla 5, también en este caso la mezcla de cauchos con el silano de acuerdo con la invención se distingue por una elaboración mejorada, dado que la viscosidad de la mezcla es claramente menor.

- 25 Asimismo, se alcanza un comportamiento de tracción-alargamiento ventajoso mediante el alargamiento a la rotura mayor dado con una resistencia a la tracción igual. La mezcla 4 muestra, con una dureza idéntica, una acumulación de calor menor.

- 30 El tratamiento de la mezcla 4 está, por lo tanto, mejorado frente a la mezcla 3 y, al mismo tiempo, se alcanzan ventajas en las propiedades del vulcanizado.

## REIVINDICACIONES

1.- Mezclas de cauchos, caracterizadas porque contienen al menos un caucho y al menos un compuesto orgánico de silicio de la fórmula general (I),



en donde

Q, igual o diferente, e independientemente uno de otro, es –halógeno, -SCN o –SH,

k es igual a 1 ó 2,

10 G es una cadena hidrocarbonada ( $C_1-C_{24}$ ) no ramificada, cíclica o ramificada, sustituida o no sustituida, saturada o insaturada, di-, tri-, tetra- o penta-valente,

$X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$ , en cada caso independientemente uno de otro, significan hidrógeno (-H), alquil ( $C_1-C_{16}$ )- de cadena lineal no sustituido o ramificado no sustituido, o un grupo arilo.

15 2.- Mezclas de cauchos según la reivindicación 1, caracterizadas porque los compuestos orgánicos de silicio conforme a la fórmula I están extendidos sobre o bien mezclados con un soporte orgánico o inorgánico inerte o se han hecho reaccionar previamente con un soporte orgánico o inorgánico.

20 3.- Mezclas de cauchos según la reivindicación 1, caracterizadas porque éstas contienen carga y, eventualmente, otros coadyuvantes del caucho.

4.- Mezclas de cauchos según la reivindicación 1, caracterizadas porque el caucho es un caucho de dieno.

25 5.- Procedimiento para la preparación de las mezclas de cauchos según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla al menos un caucho y un compuesto orgánico de silicio de la fórmula (I).

6.- Uso de mezclas de mezclas de cauchos según la reivindicación 1 para la fabricación de cuerpos moldeados.

30 7.- Uso de mezclas de cauchos según la reivindicación 1, para la fabricación de neumáticos, superficies de rodadura de neumáticos, componentes de neumáticos con contenido en caucho vulcanizado, envoltantes de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, neumáticos, suelas de calzado, anillos junta y elementos amortiguadores.