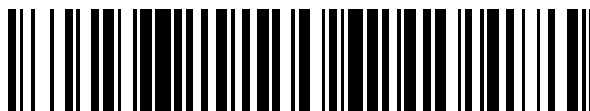


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 563**

51 Int. Cl.:

C07F 9/165 (2006.01)

C07F 9/40 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.1998 E 02019729 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2014 EP 1270581**

54 Título: **Agentes de acoplamiento de mercaptosilano bloqueado para cauchos con cargas**

30 Prioridad:

21.08.1997 US 56566 P

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

06.05.2014

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

**CRUSE, RICHARD W.;
PICKWELL, ROBERT J.;
WELLER, KEITH J. y
POHL, ERIC R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 458 563 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

Agentes de acoplamiento de mercaptosilano bloqueado para cauchos con cargas.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a agentes de acoplamiento de silano con azufre que están latentes, es decir, están en un estado de actividad reducida hasta el momento en que se considera útil activarlos. La invención también se refiere a la elaboración de cauchos que incluyen cargas inorgánicas y estos agentes de acoplamiento de silano, así como a la elaboración de los silanos.

Antecedentes

La mayor parte de la técnica anterior sobre el uso de agentes de acoplamiento que contienen azufre en caucho implica silanos que contienen uno o más de los siguientes tipos de enlaces químicos: S-H (mercapto), S-S (disulfuro o polisulfuro), o C=S (tiocarbonilo). Los mercaptosilanos han ofrecido un acoplamiento superior a unas cargas sustancialmente reducidas; sin embargo, su elevada reactividad química con polímeros orgánicos conduce a unas viscosidades inaceptablemente altas durante el procesado y a un curado prematuro (prevulcanizado). Su indeseabilidad está agravada por su olor. Como resultado se han encontrado otros agentes de acoplamiento menos reactivos. Por lo tanto, debe encontrarse un compromiso entre acoplamiento y propiedades finales asociadas, procesabilidad y niveles de carga requeridos, que conduce invariablemente a la necesidad de usar unas cargas de agente de acoplamiento sustancialmente mayores de las que se requerirían con mercaptosilanos, y a menudo también a la necesidad de tener que manejar unas condiciones de procesado inferiores a las óptimas, conduciendo ambos a unos mayores costes.

La técnica anterior desvela acilalcoquil 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 y col. en Inst. Org. Khim., Irkutsk, Russia] 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 a favor de R. Bell y col.]. Takeshita y Sugawara desvelaron en la Patente Japonesa JP 63270751A2 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 de banda de rodadura, pero estos compuestos no son deseables porque la insaturación α,β del grupo carbonilo del tioéster tiene un indeseable potencial de polimerizar durante el proceso de combinación o durante el almacenamiento.

La técnica anterior según Yves Bomal y Olivier Durel, en la Patente Australiana AU-A-10082/97 (EP-A-784072), desvela el uso en caucho de silanos con la estructura representada por $\text{R}^1_n\text{X}_{3-n}\text{Si}(\text{Alk})_m(\text{Ar})_p\text{-S}(\text{C}=\text{O})\text{-R}$ en la que R' es fenilo o alquilo; X es halógeno, alcoxi, cicloalcoxi, aciloxi u OH; Alk es alquilo; Ar es arilo; R es alquilo, alquenoilo o arilo; n es de 0 a 2; y m y p son cada uno 0 ó 1, pero no ambos cero. Esta técnica anterior estipula, sin embargo, que las composiciones con las estructuras de Fórmula (1P) deben ser usadas junto con siloxanos funcionalizados. Además, la técnica anterior no desvela ni sugiere el uso de los compuestos de Fórmula (1P) como agentes de acoplamiento de mercaptosilano latentes, ni desvelan ni sugiere el uso de estos compuestos de cualquier forma que pudiera dar lugar a las ventajas de su uso como una fuente de mercaptosilano latente.

Las Patentes de EE.UU. N°s 4.519.430 a favor de Ahamd y col. y 4.184.998 a favor de Shippy y col. desvelan el bloqueo de un mercaptosilano con un isocianato para formar un sólido que es añadido a una composición de neumático, mercaptano que reacciona en el neumático durante el calentamiento, lo que se produciría en cualquier momento durante el procesado dado que es un mecanismo térmico. El propósito de este silano es evitar el olor a azufre del mercaptosilano, pero no mejorar el procesado del neumático. Además, el isocianato usado tiene problemas de toxicidad, cuando se usa para elaborar el silano y cuando es liberado durante el procesado del caucho.

La Patente de EE.UU. N° 3.957.718 a favor de Porchet y col. desvela composiciones que contienen sílice, fenoplastos o aminoplastos y silanos tales como xantatos, tioantatos y ditiocarbamatos; sin embargo, la técnica anterior no desvela ni sugiere el uso de estos silanos como agentes de acoplamiento de mercaptosilano latentes ni la ventaja de su uso como una fuente de mercaptosilano latente. Permanece una necesidad de agentes de acoplamiento latentes eficaces que muestren las ventajas de los mercaptosilanos sin mostrar los inconvenientes tales como los descritos en este documento.

El documento US 6.140.393 (correspondiente al documento EP 0 784 072) desvela una mezcla y/o el producto de una reacción *in situ* de al menos un poliorganosiloxano funcionalizado que contiene, por molécula, al menos una unidad funcional siloxi capaz de unirse químicamente y/o físicamente a los sitios hidroxilo superficiales de partículas de sílice y al menos un compuesto organosilano funcionalizado que contiene, por molécula, al menos un grupo funcional capaz de unirse químicamente y/o físicamente al poliorganosiloxano y/o a los sitios hidroxilo de las partículas de sílice y al menos otro grupo funcional capaz de unirse químicamente y/o físicamente a las cadenas de polímero, como aditivo de refuerzo para una carga de refuerzo. Entre otros, el documento D1 desvela γ -mercaptopropiltrióxosilano como parte de la mezcla reivindicado.

Sumario de la invención

Los silanos de la presente invención son derivados de mercaptosilano en los que el grupo mercapto está bloqueado ("mercaptosilanos bloqueados"), es decir, el átomo de hidrógeno del mercapto está sustituido por otro grupo (en lo sucesivo denominado "grupo bloqueante"). Específicamente, los silanos de la presente invención son mercaptosilanos bloqueados según se define en la reivindicación 1.

Se enseña el uso de estos silanos en la elaboración de cauchos con cargas inorgánicas en el que son desbloqueados mediante el uso de un agente desbloqueante durante el proceso de elaboración. Asimismo se enseña la elaboración de dichos silanos.

Descripción detallada de la invención

Estructuras de silano

Los mercaptosilanos bloqueados pueden ser representados por la Fórmula $RC(=O)-S-G-SiX_3$ en la que R, G y X se definen como en la reivindicación 1.

Según se usa en este documento, "alquilo C_2-C_{12} " incluye grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos.

Algunos alquilos específicos C_2-C_{12} incluyen etilo, propilo, isobutilo. Según se usa en este documento, "alquilo cíclico" también incluye estructuras bicíclicas y cíclicas superiores, así como estructuras cíclicas adicionalmente sustituidas con grupos alquilo. Algunos ejemplos representativos incluyen etilnorbornilo, etilciclohexilo.

El grupo alquilo C_2-C_{12} está unido al carbonilo a través de un carbono primario.

El grupo funcional presente en los silanos de la presente invención es un éster de tiocarboxilato, $-C(=O)-S-$ (cualquier silano con este grupo funcional es un "éster de tiocarboxilato de silano").

El nuevo silano es aquel en el que Y es $RC(=O)-$ en la que R tiene un carbono primario unido al carbonilo a y es un alquilo C_2-C_{12} , más preferiblemente un alquilo C_6-C_8 .

G se elige de entre el grupo que consiste en $-(CH_2)_n-$ en la que n es de 1 a 12, dietileno ciclohexano y dietileno benceno.

La cantidad de carbono en el mercaptosilano bloqueado facilita la dispersión de la carga inorgánica en los polímeros orgánicos, mejorando así el equilibrio de las propiedades en el caucho con carga curado.

X se elige de entre el grupo que consiste en metoxi, etoxi, isobutoxi, propoxi, isopropoxi acetoxi y oximato. Se prefieren metoxi, acetoxi y etoxi.

Preferiblemente, G es una cadena de alquilo lineal de C_2 a C_{12} . Las formas de realización más preferidas incluyen aquellas en las que X es etoxi y G es un derivado de alquilo C_3-C_{12} .

Algunos ejemplos representativos de los silanos de la presente invención incluyen tiooctoato de 3-trimetoxisilil-1-propilo; tiooctoato de 3-trietoxisilil-1-propilo.

Pueden usarse mezclas de varios mercaptosilanos bloqueados, incluyendo aquellas en las que los métodos sintéticos dan como resultado una distribución de varios silanos o en las que se usan mezclas de mercaptosilanos bloqueados por sus diversas funcionalidades de bloqueo o salientes. Además, se entiende que los hidrolizados parciales de estos mercaptosilanos bloqueados (es decir, mercaptosiloxanos bloqueados) también pueden estar contenidos en los mercaptosilanos bloqueados de este documento, ya que estos hidrolizados parciales serán un producto secundario de la mayoría de los métodos de elaboración del mercaptosilano bloqueado, o pueden aparecer durante el almacenamiento del mercaptosilano bloqueado, especialmente en condiciones de humedad.

El silano, si es líquido, puede ser cargado sobre un portador, tal como un polímero poroso, negro de carbón o sílice, de forma que esté en forma sólida para su administración al caucho. En un modo preferido, el portador será parte de la carga inorgánica que se va a usar en el caucho.

Elaboración de los silanos

Los métodos de preparación de mercaptosilanos bloqueados pueden implicar la esterificación de azufre en un silano que contiene azufre y la incorporación directa del grupo tioéster en un silano, bien mediante la sustitución de un grupo saliente adecuado o bien mediante la adición a través de un doble enlace carbono-carbono. Algunos ejemplos ilustrativos de procedimientos sintéticos para la preparación de tioésteres de silano incluirían: Reacción 1) la reacción entre un mercaptosilano y un anhídrido de ácido correspondiente al grupo tioéster presente en el producto

deseado; Reacción 2) reacción de una sal de metal alcalino de un mercaptosilano con el anhídrido de ácido o el haluro de ácido apropiado; Reacción 3) la transesterificación entre un mercaptosilano y un éster, opcionalmente mediante el uso de cualquier catalizador apropiado tal como un ácido, una base, un compuesto de estaño, un compuesto de titanio, una sal de un metal de transición o una sal del ácido correspondiente al éster; Reacción 4) la transesterificación entre un tioéster de silano y otro éster, opcionalmente mediante el uso de cualquier catalizador apropiado tal como un ácido, una base, un compuesto de estaño, un compuesto de titanio, una sal de un metal de transición o una sal del ácido correspondiente al éster; Reacción 5) la adición de radicales libres de un tioácido a través de un doble enlace carbono-carbono de un silano funcionalizado con alqueno, catalizada por luz UV, calor o el apropiado iniciador de radicales libres en la que, si el tioácido es un ácido tiocarboxílico, los dos reactivos se ponen en contacto entre sí de una forma tal que se asegure que cualquiera que sea el reactivo añadido al otro, reaccione sustancialmente antes de que se produzca la adición; y Reacción 6) la reacción entre una sal de un metal alcalino de un tioácido con un haloalquilsilano.

Los haluros de ácidos son haluros de ácidos orgánicos.

Los anhídridos de ácidos son anhídridos de ácidos orgánicos.

Algunos ejemplos ilustrativos de procedimientos sintéticos para la preparación de silanos funcionalizados con tiocarboxilato incluirían: Reacción 7) la reacción entre un mercaptosilano y un anhídrido de un ácido carboxílico correspondiente al grupo tiocarboxilato presente en el producto deseado; Reacción 8) reacción de una sal de un metal alcalino de un mercaptosilano con el apropiado anhídrido de ácido carboxílico o haluro de ácido; Reacción 9) la transesterificación entre un mercaptosilano y un éster de carboxilato, opcionalmente mediante el uso de cualquier catalizador apropiado tal como un ácido, una base, un compuesto de estaño, un compuesto de titanio, una sal de un metal de transición o una sal del ácido correspondiente al éster de carboxilato; Reacción 10) la transesterificación entre un silano funcionalizado con tiocarboxilato y otro éster, opcionalmente mediante el uso de cualquier catalizador apropiado tal como un ácido, una base, un compuesto de estaño, un compuesto de titanio, una sal de un metal de transición o una sal del ácido correspondiente al otro éster; Reacción 11) la adición de radicales libres de un ácido tiocarboxílico a través de un doble enlace carbono-carbono de un silano funcionalizado con alqueno, catalizada por luz UV, calor o el apropiado iniciador de radicales libres; y Reacción 12) la reacción entre una sal de un metal alcalino de un ácido tiocarboxílico con un haloalquilsilano.

Las Reacciones 1 y 7 pueden realizarse mediante la destilación de una mezcla del mercaptosilano y el anhídrido de ácido y opcionalmente un disolvente. Las temperaturas de ebullición apropiadas de la mezcla están en el intervalo de 60 a 200 °C; preferiblemente de 70 a 170 °C ; opcionalmente de 50 a 250 °C. Este proceso da lugar a una reacción química en la que el grupo mercapto del mercaptosilano es esterificado al análogo de tioéster de silano con la liberación de un equivalente del ácido correspondiente. El ácido es normalmente más volátil que el anhídrido de ácido. La reacción está conducida por la eliminación del ácido más volátil mediante destilación. Para los anhídridos de ácido más volátiles, tales como el anhídrido acético (el anhídrido acético no está de acuerdo con la invención), la destilación se realiza preferiblemente a presión ambiental hasta alcanzar unas temperaturas suficientes para conducir la reacción hasta su finalización. Para los materiales menos volátiles podrían usarse disolventes tales como tolueno, xileno, glima y diglima con el proceso para limitar la temperatura. Alternativamente, el proceso podría realizarse a presión reducida. Sería útil usar hasta un exceso de dos veces o más del anhídrido de ácido, que destilaría fuera de la mezcla después de que todos los coproductos de reacción más volátiles, que consisten en ácidos y ésteres no de silano, hayan destilado. Este exceso del anhídrido de ácido serviría para conducir la reacción hasta su finalización, así como para ayudar a conducir a los coproductos fuera de la mezcla de reacción. Al finalizar la reacción, la destilación debería continuar para eliminar el anhídrido de ácido remanente. El producto podría ser opcionalmente destilado.

Las Reacciones 2 y 8 pueden realizarse en dos etapas. La primera etapa implicaría la conversión del mercaptosilano en el correspondiente derivado metálico. Son preferibles los derivados de metales alcalinos, especialmente de sodio o también de potasio y de litio. El derivado metálico sería preparado mediante la adición de un metal alcalino o de una base fuerte derivada del metal alcalino al mercaptosilano. La reacción se produciría a temperatura ambiente. Las bases apropiadas incluyen alcóxidos, amidas, hidruros, mercáptidos de metales alcalinos. Los reactivos organometálicos de metales alcalinos también serían eficaces. Los reactivos de Grignard producirían derivados de magnesio, que serían otra alternativa. Podrían usarse disolventes, tales como tolueno, xileno, benceno, hidrocarburos alifáticos, éteres y alcoholes para preparar los derivados de metales alcalinos. Una vez preparado el derivado del metal alcalino, se debería eliminar cualquier alcohol presente. Esto podría realizarse mediante una destilación o una evaporación. Los alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y t-butanol pueden eliminarse mediante una destilación azeotrópica con benceno, tolueno, xileno o hidrocarburos alifáticos. Son preferibles tolueno y xileno; el más preferible es el tolueno. La segunda etapa del proceso global sería la adición a esta solución, con agitación, del cloruro de ácido o del anhídrido de ácido a unas temperaturas de entre -20 °C y el punto de ebullición de la mezcla; preferiblemente a unas temperaturas de entre 0 °C y la temperatura ambiente. El producto sería aislado mediante la eliminación de la sal y del disolvente. Podría ser purificado mediante destilación.

65

- Las Reacciones 3 y 9 podrían llevarse a cabo mediante la destilación de una mezcla del mercaptosilano y el éster y opcionalmente un disolvente y/o un catalizador. Las temperaturas de ebullición apropiadas de la mezcla estarían por encima de 100 °C. Este proceso da lugar a una reacción química en la que el grupo mercapto del mercaptosilano es esterificado al análogo del tioéster de silano, con la liberación de un equivalente del correspondiente alcohol. La reacción es conducida por la eliminación del alcohol mediante la destilación, ya sea como la especie más volátil o como un azeótropo con el éster. Para los ésteres más volátiles, la destilación se realiza convenientemente a la presión ambiental para alcanzar unas temperaturas suficientes para conducir la reacción hasta su finalización. Para ésteres menos volátiles, podrían usarse disolventes, tales como tolueno, xileno, glima y diglima con el proceso para limitar la temperatura. Alternativamente, el proceso podría realizarse a una presión reducida. Es útil usar un exceso de hasta dos veces o más del éster, que destilaría fuera de la mezcla después de que haya destilado todo el coproducto alcohólico. Este exceso de éster serviría para conducir la reacción hasta su finalización, así como para ayudar a conducir el coproducto alcohólico fuera de la mezcla de reacción. Al finalizar la reacción, la destilación continuaría para eliminar el éster remanente. El producto podría ser opcionalmente destilado.
- Las Reacciones 4 y 10 podrían llevarse a cabo mediante la destilación de una mezcla del tioéster de silano y del otro éster y opcionalmente un disolvente y/o un catalizador. La temperatura de ebullición apropiada de la mezcla estaría por encima de 80 °C; preferiblemente por encima de 100 °C. La temperatura preferiblemente no excedería los 250 °C. Este proceso da lugar a una reacción química en la que el grupo tioéster del tioéster de silano es transesterificado a un nuevo tioéster de silano, con la liberación de un equivalente de un nuevo éster. El nuevo tioéster de silano sería generalmente la especie menos volátil presente; sin embargo, el nuevo éster sería más volátil que los otros reactivos. La reacción estaría conducida por la eliminación del nuevo éster mediante destilación. La destilación puede realizarse a la presión ambiental hasta alcanzar unas temperaturas suficientes para conducir la reacción hasta su finalización. Para los sistemas que contienen únicamente materiales menos volátiles podrían usarse disolventes tales como tolueno, xileno, glima y diglima con el proceso para limitar la temperatura. Alternativamente, el proceso podría realizarse a una presión reducida. Sería útil usar un exceso de hasta dos veces o más del éster, que destilaría fuera de la mezcla después de que haya destilado todo el nuevo coproducto de éster. Este exceso del otro éster serviría para conducir la reacción hasta su finalización, así como para ayudar a eliminar el otro coproducto de éster de la mezcla de reacción. Al finalizar la reacción, la destilación continuaría para eliminar el remanente de dicho nuevo éster. El producto podría ser opcionalmente destilado.
- Las Reacciones 5 y 11 pueden llevarse a cabo mediante el calentamiento o el reflujo de una mezcla del silano funcionalizado con alqueno y el tioácido. Algunos aspectos de la Reacción 11 han sido desvelados previamente en la patente de EE.UU. Nº 3.692.812 y por G. A. Gomowicz y col. en J. Org. Chem. (1968), 33 (7), 2918 - 24. La reacción sin catalizador puede producirse a unas temperaturas tan bajas como de 105 °C, pero a menudo no es así. La probabilidad de éxito aumenta con la temperatura y se vuelve alta cuando la temperatura excede los 160 °C. La reacción puede hacerse fiable y la reacción llevada hasta su finalización en su mayor parte mediante el uso de radiación UV o de un catalizador. Con un catalizador puede conseguirse que la reacción se produzca a unas temperaturas por debajo de 90 °C. Los catalizadores apropiados son iniciadores de radicales libres, por ejemplo, peróxidos, preferiblemente peróxidos orgánicos, y compuestos azo. Algunos ejemplos de iniciadores peróxidos incluyen perácidos, tales como los ácidos perbenzoico y peracético; ésteres de perácidos; hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de t-butilo; peróxidos, tales como peróxido de di-t-butilo; y peroxiacetales y cetales, tales como 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, o cualquier otro peróxido. Algunos ejemplos de iniciadores azo incluyen azobisisobutironitrilo (AIBN); 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (VAZO; producto de DuPont); y azo-terc-butano. La reacción puede realizarse mediante el calentamiento de una mezcla del silano funcionalizado con alqueno y el tioácido con el catalizador. Es preferible que la reacción global se realice sobre una base equimolar o prácticamente equimolar para conseguir las mayores conversiones. La reacción es lo suficientemente exotérmica y tiende a producir un rápido aumento de la temperatura hasta el reflujo, seguido de un vigoroso reflujo según se inicia la reacción y continúa rápidamente. Esta vigorosa reacción puede dar lugar a grandes cantidades de peligrosos borbotones. Pueden producirse reacciones secundarias, contaminación y pérdida de rendimiento, así como reacciones incontroladas. La reacción puede controlarse de forma eficaz mediante la adición de cantidades parciales de un reactivo a la mezcla de reacción, iniciando la reacción con el catalizador, permitiendo que la reacción continúe su curso en su mayor parte hasta su finalización, y añadiendo después el resto del reactivo, ya sea en una única adición o como múltiples aditivos. Las concentraciones iniciales y la velocidad de adición y el número de adiciones subsiguientes del reactivo deficitario dependen del tipo y de la cantidad de catalizador usado, de la escala de la reacción, de la naturaleza de los materiales de partida y de la capacidad del aparato para absorber y disipar el calor. Una segunda forma de controlar la reacción implicaría la adición continua de un reactivo en el otro con la concomitante adición continua de catalizador. Tanto si se usa una adición continua como secuencial, el catalizador puede ser añadido solo y/o premezclado con uno o con ambos reactivos, o combinaciones de los mismos. Se prefieren dos métodos para las reacciones que implican ácido tiolacético y silanos funcionalizados con alqueno que contienen dobles enlaces carbono-carbono terminales. El primero implica llevar inicialmente el silano funcionalizado con alqueno hasta una temperatura de 160 a 180 °C, o a reflujo, la que sea menor. Se añade la primera porción del ácido tiolacético a una velocidad tal que se mantenga un reflujo vigoroso pero controlado. Para los silanos funcionalizados con alqueno con unos puntos de ebullición por encima de 100 a 120 °C, está reflujo resulta en su mayor parte del relativamente bajo punto de ebullición del ácido tiolacético (de 88 a 92 °C, dependiendo de la pureza) relativo a la temperatura del silano funcionalizado con alqueno. Al finalizar la adición, la velocidad de reflujo disminuye rápidamente. A menudo se acelera de nuevo en pocos minutos, especialmente si se usa un silano

- funcionalizado con alqueno con un punto de ebullición por encima de 120 °C, ya que se inicia la reacción. Si no se inicia en entre 10 y 15 minutos, la iniciación puede provocarse mediante la adición de catalizador. El catalizador preferido es peróxido de di-t-butilo. La cantidad apropiada de catalizador es desde el 0,2 hasta el 2, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 1 por ciento de la masa total de la mezcla a la que se añade el catalizador. La reacción se inicia térmicamente en pocos minutos según evidencia el aumento en la velocidad de reflujo. La temperatura de reflujo aumenta gradualmente según avanza la reacción. Cuando se añade la siguiente porción de ácido tiolacético, y se repiten las anteriormente mencionadas etapas de la secuencia. El número preferido de adiciones de tiolacético para unas cantidades totales de reacción de entre aproximadamente uno y aproximadamente cuatro kilogramos, usándose aproximadamente un tercio del ácido tiolacético total en la primera adición, y el resto en la segunda. Para unas cantidades totales en el intervalo de aproximadamente cuatro a diez kilogramos, se prefiere un total de tres adiciones de tiolacético, siendo su distribución de aproximadamente un 20 por ciento del total usado en la primera adición, aproximadamente un 30 por ciento en la segunda edición, y el resto en la tercera edición. Para escalas mayores que implican ácido tiolacético y silanos funcionalizados con alqueno, es preferible usar más de un total de tres adiciones de tiolacético, y más preferiblemente, añadir los reactivos en orden inverso. Inicialmente, la cantidad total de ácido tiolacético se lleva a reflujo. Esto es seguido por la adición continua del silano funcionalizado con alqueno al ácido tiolacético a una velocidad tal que se consiga una velocidad de reacción suave pero vigorosa. El catalizador, preferiblemente peróxido de di-t-butilo, puede ser añadido en pequeñas porciones durante el transcurso de la reacción o como un flujo continuo. Lo mejor es acelerar la velocidad de adición del catalizador según avanza la reacción hasta su finalización para obtener los mayores rendimientos de producto para la menor cantidad de catalizador requerida. La cantidad total de catalizador usada debería estar entre el 0,5 y el 2 por ciento de la masa total de reactivos usada. Cualquiera que sea método usado, la reacción está seguida por un proceso de agotamiento a vacío para eliminar los volátiles y el ácido tiolacético y el silano sin reaccionar. El producto puede ser purificado mediante destilación.
- Los métodos para realizar las Reacciones 7 y 14 pueden llevarse a cabo en dos etapas. La primera etapa implica la preparación de una sal del tioácido. Se prefieren derivados de metales alcalinos, siendo el más preferido el derivado de sodio. Estas sales se prepararían como soluciones en disolventes en los que la sal es considerablemente soluble, pero también son una opción viable las suspensiones de las sales como sólidos en disolventes en los que las sales son únicamente ligeramente solubles. Los alcoholes, tales como propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y t-butanol, y preferiblemente metanol y etanol, son útiles porque las sales de metales alcalinos son ligeramente solubles en ellos. En los casos en los que el producto deseado sean alcoxisilanos, es preferible usar un alcohol correspondiente al grupo alcoxi del silano para evitar la transesterificación en el éster de silicio. Alternativamente, pueden usarse disolventes no próticos. Algunos ejemplos de disolventes apropiados son éteres o poliésteres tales como glima, diglima, y dioxanos; N,N'-dimetilformamida; N,N'-dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; N-metilpirrolidiona; o hexametilfosforamida.
- Una vez preparada una solución, o una suspensión o una combinación de las mismas de la sal del tioácido, la segunda etapa es hacerla reaccionar con el haloalquilsilano apropiado. Esto puede realizarse agitando una mezcla del haloalquilsilano con la solución, la suspensión o la combinación de las mismas de la sal del tioácido a las temperaturas correspondientes al intervalo líquido del disolvente durante un periodo de tiempo suficiente para completar sustancialmente la reacción. Las temperaturas preferibles son aquellas a las que la sal es considerablemente soluble en el disolvente y a las que se produce la reacción a una velocidad aceptable sin un exceso de reacciones secundarias. Con reacciones que parten de cloroalquilsilanos en los que el átomo de cloro no es alílico o bencílico, las temperaturas preferibles están en el intervalo de 60 a 160 °C. Los tiempos de reacción pueden variar entre una y varias horas hasta varios días. Para los disolventes alcohólicos en los que el alcohol contiene cuatro átomos de carbono o menos, la temperatura más preferida es a reflujo o próxima. Usando diglima como disolvente, la temperatura más preferida está en el intervalo de 70 a 120 °C, dependiendo de la sal del tioácido usada. Si el haloalquilsilano es un bromoalquilsilano o un cloroalquilsilano en el que el átomo de cloro es alílico o bencílico, son apropiadas unas reducciones de temperatura de 30 a 60 °C relativas a las apropiadas para los cloroalquilsilanos no bencílicos o no alílicos debido a la mayor reactividad del grupo bromo. Se prefieren los bromoalquilsilanos sobre los cloroalquilsilanos debido a su mayor reactividad, a las menores temperaturas requeridas y a la mayor facilidad en la filtración o en la centrifugación del coproducto del halo del metal alcalino. Sin embargo, esta preferencia puede ser superada por el menor coste de los cloroalquilsilanos, especialmente para aquellos que contienen el halógeno en la posición alílica o bencílica. Para reacciones entre cloroalquiletoxisilanos de cadena lineal y tiocarboxilatos de sodio para formar ésteres de tiocarboxilato de etoxisilanos, es preferible el uso de etanol a reflujo durante entre 10 y 20 horas si en el producto es aceptable entre un 5 y un 20 % de mercaptosilano. Por otro lado, la diglima sería una excelente elección, en la que la reacción se realizaría preferiblemente en el intervalo de entre 80 y 120 °C durante entre una y tres horas. Una vez finalizada la reacción, las sales y el disolvente deberían ser eliminados y el producto puede ser destilado para conseguir una mayor pureza.
- Si la sal del tioácido que se va a usar en las Reacciones 6 y 12 no está disponible comercialmente, su preparación puede realizarse mediante uno de los dos métodos descritos a continuación como Método A y Método B. El Método A implica la adición del metal alcalino o de una base derivada del metal alcalino al tioácido. La reacción se produce a temperatura ambiente. Algunas bases apropiadas incluyen alcóxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos. Pueden usarse disolventes, tales como tolueno, xileno, benceno, hidrocarburos alifáticos, éteres y alcoholes para preparar los derivados del metal alcalino. En el Método B, los cloruros de ácidos o los anhídridos de ácido se convertirían directamente en la sal del tioácido mediante la reacción con el sulfuro o el sulfhidruro del metal

alcalino. Hay disponibles sulfuros o sulfhidruros hidratados o parcialmente hidratados de metales alcalinos, sin embargo se prefieren los, sulfuros o sulfhidruros de metales alcalinos anhidros o prácticamente anhidros. Sin embargo, pueden usarse materiales hidratados, aunque con una pérdida en el rendimiento y la formación de sulfuro de hidrógeno como coproducto. La reacción implica la adición del cloruro de ácido o del anhídrido de ácido a la solución, la suspensión del sulfuro o el sulfhidruro del metal alcalino, y el calentamiento a unas temperaturas que varían entre la temperatura ambiente y la de reflujo del disolvente durante un periodo de tiempo suficiente para completar considerablemente la reacción, según se evidencia por la formación de los coproductos salinos.

Si la sal del metal alcalino del tioácido se prepara de una forma tal que haya un alcohol presente, ya sea porque se usó como disolvente o porque se formó, como por ejemplo, mediante la reacción de un tioácido con un alcóxido de un metal alcalino, puede ser deseable eliminarlo si se desea un producto bajo en mercaptosilano. En este caso sería necesario eliminar el alcohol antes de la reacción de la sal del tioácido con el haloalquilsilano. Esto podría realizarse mediante destilación o evaporación. Los alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y t-butanol se eliminan preferiblemente mediante una destilación azeotrópica con benceno, tolueno, xileno o hidrocarburos alifáticos. Se prefieren tolueno y xileno.

Utilidad

Los mercaptosilanos bloqueados descritos en este documento son útiles como agentes de acoplamiento para polímeros orgánicos (es decir, cauchos) y cargas inorgánicas. Los mercaptosilanos bloqueados son únicos por la elevada eficiencia del grupo mercapto, que puede ser utilizado sin unos efectos secundarios perjudiciales asociados normalmente con el uso de mercaptosilanos, tales como una elevada viscosidad de procesado, una dispersión de la carga menor de la deseable, un curado prematuro (prevulcanización) y el olor. Estos beneficios se consiguen gracias a que el grupo mercapto inicialmente no es reactivo debido al grupo bloqueante. El grupo bloqueante evita sustancialmente que el silano se acople al polímero orgánico durante la combinación del caucho. Generalmente, sólo puede producirse la reacción del grupo silano -SiX, con la carga en esta etapa del proceso de combinación. Por lo tanto, se descarta un acoplamiento sustancial de la carga con el polímero durante la mezcla, minimizando así el indeseable curado prematuro (prevulcanización) y el indeseable aumento asociado en la viscosidad. Se pueden conseguir unas propiedades mejores del caucho relleno curado, tales como un equilibrio entre un elevado módulo y resistencia a la abrasión, al evitar el curado prematuro.

Durante su uso, uno o más de los mercaptosilanos bloqueados se mezclan con el polímero orgánico antes, durante o después de la combinación de la carga en el polímero orgánico. Se prefiere añadir los silanos antes o durante la combinación de la carga en el polímero orgánico, debido a que estos silanos facilitan y mejoran la dispersión de la carga. La cantidad total de silano presente en la combinación resultante debería ser de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 25 partes en peso por cien partes en peso de polímero orgánico (phr); más preferiblemente desde 1 hasta 10 phr. Pueden usarse cargas en unas cantidades que varían desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 phr, más preferiblemente desde 25 hasta 80 phr.

Cuando se desea la reacción de la mezcla para acoplar el relleno al polímero, se añade un agente desbloqueante a la mezcla para desbloquear el mercaptosilano bloqueado. El agente desbloqueante puede añadirse a unas cantidades que varían desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 phr; más preferiblemente en el intervalo de desde 0,5 hasta 3 phr. Si hay presente alcohol o agua en la mezcla (como es habitual), puede usarse un catalizador (por ejemplo, aminas terciarias, ácidos de Lewis o tioles) para iniciar y promover la pérdida del grupo desbloqueante mediante hidrólisis o alcoholisis, para liberar el correspondiente mercaptosilano. Alternativamente, el agente desbloqueante puede ser un nucleófilo que contenga un átomo de hidrógeno lo suficientemente lábil como para que el átomo de hidrógeno pueda ser transferido al sitio del grupo bloqueante original para formar el mercaptosilano. Por lo tanto, con una molécula aceptora de grupos bloqueantes se produciría un intercambio del hidrógeno del nucleófilo por 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 hacia el nucleófilo podría estar conducida, por ejemplo, con una mayor estabilidad termodinámica de los productos (el mercaptosilano y el nucleófilo que contiene el grupo bloqueante) relativa a los reactivos iniciales (el mercaptosilano bloqueado y el nucleófilo). Por ejemplo, si el nucleófilo fuera una amina que contiene un enlace N-H, la transferencia del grupo bloqueante desde el mercaptosilano bloqueado proporcionaría el mercaptosilano y una de las varias clases de amidas correspondientes al tipo de grupo bloqueante usado. Por ejemplo, los grupos bloqueantes de carboxilo desbloqueados por aminas proporcionarían amidas, los grupos bloqueantes de sulfonilo desbloqueados por aminas proporcionarían sulfonamidas, los grupos bloqueantes de fosfonilo desbloqueados por aminas proporcionarían fosfonamidas, los grupos bloqueantes de fosfinilo desbloqueados por aminas proporcionarían fosfinamidas. Lo que es importante es que, independientemente del grupo bloqueante presente inicialmente en el mercaptosilano bloqueado, e independientemente del agente desbloqueante usado, el mercaptosilano bloqueado inicialmente sustancialmente inactivo (desde el punto de vista del acoplamiento al polímero orgánico) es sustancialmente convertido en el momento deseado del procedimiento de combinación del caucho en el mercaptosilano activo. Se apreciará que pueden usarse cantidades parciales del nucleófilo (es decir, una deficiencia estequiométrica), si sólo se quiere desbloquear parte del mercaptosilano bloqueado para controlar el grado de vulcanización de una formulación específica.

Normalmente hay presente agua en el relleno inorgánico en forma de un hidrato, o unida a una carga en forma de un grupo hidroxilo. El agente desbloqueante podría añadirse en el envase de curación o, como alternativa, en cualquier otra etapa del proceso de combinación como un componente individual. Algunos ejemplos de nucleófilos incluirían cualquier amina primaria o secundaria, o aminas que contengan 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).
 5 Numerosos ejemplos específicos de guanidinas, aminas e iminas bien conocidas en la técnica, que son útiles como componentes en curativos para el caucho, se mencionan en Rubber Chemicals; J. Van Alphen; Plastics and Rubber Research Institute TNO, Delft, Holanda; 1973. Algunos ejemplos incluyen N,N'-difenílguanidina, N,N',N"-trifenilguanidina, N,N'-di-orto-tolilguanidina, orto-biguanida, hexametileno-tetramina, ciclohexiletamina, dibutilamina y
 10 4,4'-diaminodifenilmetano. Como catalizador podría usarse cualquier catalizador ácido general usado para la transesterificación de ésteres, tales como ácidos de Brønsted o de Lewis.

La composición de caucho no tiene que estar, pero preferiblemente lo está, esencialmente exenta de siloxanos funcionalizados, especialmente aquellos de tipo desvelado en la Patente Australiana AU-A-10082/97. Más
 15 preferiblemente, la composición de caucho está exenta de siloxanos funcionalizados.

En la práctica, los productos de caucho vulcanizados con azufre se preparan normalmente mediante la mezcla termodinámica del caucho y de varios ingredientes de una forma secuencial, seguida del moldeado y la curación del caucho combinado para formar un producto vulcanizado. En primer lugar, para la anteriormente mencionada mezcla
 20 del caucho y varios ingredientes, normalmente exclusivos de azufre y de acelerantes de la vulcanización de azufre (denominados conjuntamente "agentes de curado"), el (los) caucho(s) y los diversos ingredientes de combinación con el caucho se mezclan normalmente en al menos una, y a menudo (en el caso de neumáticos de baja resistencia a la rodadura con relleno de sílice) dos etapa(s) de mezcla termodinámica preparatoria en mezcladoras adecuadas. Dicha mezcla preparatoria se refiere a una mezcla no productiva o a etapas de mezcla no productivas. Dicha mezcla preparatoria se realiza habitualmente a unas temperaturas de hasta entre 140 °C y 200 °C y a menudo de hasta
 25 entre 150 °C y 180 °C. Subsiguiente a dichas etapas de mezcla preparatorias, en una etapa de mezcla final, a veces denominada etapa de mezcla productiva, se mezclan el agente desbloqueante (en el caso de esta invención), agentes de curación y posiblemente uno o más ingredientes adicionales, con el compuesto o la composición de caucho, normalmente a una temperatura en un intervalo de desde 50 °C hasta 130 °C, que es una temperatura menor que las temperaturas utilizadas en las etapas de mezcla preparatorias para evitar o retardar el curado prematuro del caucho curable con azufre, que a menudo se denomina prevulcanización de la composición de caucho. La mezcla de caucho, a veces denominada compuesto o composición de caucho, se deja normalmente enfriar, a veces después de, o durante, un proceso intermedio de mezcla con molienda, entre las diversas etapas de
 30 mezcla mencionadas anteriormente, por ejemplo, hasta una temperatura de aproximadamente 50 °C o inferior. Cuando se desea moldear y curar el caucho, el caucho se coloca en el molde apropiado a aproximadamente al menos 130 °C y hasta aproximadamente 200 °C, lo que provocará la vulcanización del caucho que provocará la vulcanización del caucho por parte de los grupos metapto del mercaptosilano y cualquier otra fuente de azufre libre de la mezcla de caucho.

Por mezcla termodinámica se entiende que el compuesto de caucho o la composición de caucho, y los ingredientes de combinación con el caucho, se mezclan en una mezcla de caucho en unas condiciones de alto cizallamiento en las que se calientan autógenamente como resultado de la mezcla, debido principalmente al cizallamiento y a la fricción asociados a la mezcla de caucho en la mezcladora de caucho. Pueden producirse diversas reacciones químicas en las varias etapas de los procesos de mezcla y de curado.
 40 45

La primera reacción es una reacción relativamente rápida y en este documento se considera que tiene lugar entre el relleno y el grupo SiX₃ del mercaptosilano bloqueado. Dicha reacción puede producirse a una temperatura relativamente baja tal como, por ejemplo, a aproximadamente 120 °C. La segunda y la tercera reacción se considera en este documento que son desbloqueantes 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 mayor; por ejemplo, por encima de aproximadamente 140 °C.
 50

Puede usarse otra fuente de azufre, por ejemplo, en forma de azufre elemental como S₈. Un donante de azufre se considera en este documento como un compuesto que contiene azufre que libera azufre libre azufre o elemental, a una temperatura en un intervalo de 140 °C a 190 °C. Dichos donantes de azufre pueden ser, por ejemplo, aunque no se limitan a, acelerantes de la vulcanización de polisulfuro y polisulfuros de organosilanos con al menos dos átomos de azufre de conexión en su puente de polisulfuro. La cantidad de adición de la fuente de azufre libre a la mezcla que puede ser controlada o manipulada es una cuestión de elección, relativamente independientemente de la adición del anteriormente mencionado mercaptosilano bloqueado. Por lo tanto, por ejemplo, la adición independiente de una fuente de azufre puede ser manipulada por la cantidad de adición de la misma y por la secuencia de adición de los otros ingredientes a la mezcla de caucho.
 60

La adición de un alquil silano al sistema del agente de acoplamiento (mercaptosilano bloqueado más una fuente adicional de azufre libre y/o un acelerante de la vulcanización) normalmente en una proporción molar entre el alquil silano y el mercaptosilano bloqueado en un intervalo de 1/50 a 1/2, promueve un control aún mejor del procesado y del envejecimiento de la composición de caucho.
 65

Se prepara una composición de caucho mediante un proceso que comprende las etapas secuenciales de:

5 (A) mezcla termomecánica, en al menos una etapa de mezcla preparatoria, a una temperatura de entre 140 °C y 200 °C, como alternativa a entre 140 °C y 190 °C, para un tiempo total de mezcla de 2 a 20, como alternativa de 4 a 15 minutos, para dicha(s) etapa(s) de mezcla, de

10 (i) 100 partes en peso de al menos un caucho vulcanizable con azufre seleccionado de entre homopolímeros y copolímeros de dieno conjugado, y copolímeros de al menos un dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático, (ii) de 5 a 100, preferiblemente de 25 a 80, phr (partes por cien de caucho) de relleno particulado, en el que el relleno contiene preferiblemente del 1 al 85 por ciento en peso de negro de carbón (iii) de 0,05 a 20 partes en peso de relleno de al menos un mercaptosilano bloqueado;

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

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

20 El proceso también puede comprender las etapas adicionales de preparar un conjunto de un neumático o de un caucho vulcanizable con azufre con una banda de rodadura formada por la composición de caucho preparada según esta invención y vulcanizando el conjunto a una temperatura en un intervalo de entre 130 °C y 200 °C.

25 Los polímeros orgánicos y las cargas 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, ed.; R. T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT; 1990 y Manual For The Rubber Industry; T. Kempermann, S. Koch, J. Sumner, eds.; Bayer AG, Leverkusen, Alemania; 1993. Algunos ejemplos representativos de polímeros adecuados incluyen una solución de caucho de estireno-butadieno (SSBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR), polibutadieno (BR), co y terpolímeros de etilenopropileno (EP, EPDM) y caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). La composición de caucho está formada por al menos un elastómero basado en dieno, o caucho. Algunos dienos conjugados adecuados son isopreno y 1,3-butadieno, y algunos compuestos de vinilo aromáticos son estireno y alfa metil estireno. Por lo tanto, el caucho es un caucho curable con azufre. Dicho elastómero basado en dieno, o caucho, puede seleccionarse, por ejemplo, de entre al menos uno de caucho de cis-1,4-poliisopreno (natural y/o sintético), y preferiblemente caucho natural), una emulsión de polimerización preparada con copolímero de caucho de estireno / butadieno, una solución de polimerización orgánica preparada con caucho de estireno / butadieno, caucho de 3,4-poliisopreno, caucho de isopreno / butadieno, terpolímero de caucho de estireno / isopreno / butadieno, cis-1,4-polibutadieno, caucho intermedio de vinil polibutadieno (35 - 50 por ciento de vinilo), caucho alto de vinil polibutadieno (50 - 75 por ciento de vinilo), copolímeros de estireno / isopreno, emulsión de polimerización preparada con terpolímero de caucho estireno / butadieno / acrilonitrilo y copolímero de caucho de butadieno / acrilonitrilo. Podría usarse una emulsión de polimerización derivado de estireno / butadieno (E-SBR) con un contenido en estireno relativamente convencional del 20 al 28 por ciento de estireno unido, o para algunas aplicaciones, una E-SBR con un contenido en estireno unido entre intermedio y relativamente alto, a saber, a un contenido en estireno unido del 30 al 45 por ciento. La emulsión de polimerización preparada con terpolímeros de caucho de estireno / butadieno / acrilonitrilo que contienen del 2 al 40 por ciento en peso de acrilonitrilo en el terpolímero también se contemplan como cauchos basados en dieno para su uso en esta invención.

50 La solución de polimerización preparada de SBR (S-SBR) tiene normalmente un contenido en estireno unido en un intervalo del 5 al 50, preferiblemente del 9 al 36, por ciento. El elastómero de polibutadieno puede ser convenientemente caracterizado, por ejemplo, por tener al menos un 90 por ciento en peso de contenido cis-1,4.

55 Algunos ejemplos representativos de materiales de relleno adecuados incluyen óxidos metálicos, tales como sílice (pirógena y precipitada), dióxido de titanio, aluminosilicato y alúmina, materiales silíceos incluyendo arcillas y talco, y negro de carbón. La sílice precipitada particulada también se usa a veces para dicho propósito, particularmente cuando se usa sílice en relación con un silano. En algunos casos, se utiliza una combinación de sílice y negro de carbón para reforzar cargas para diversos productos de caucho, incluyendo bandas de rodadura de neumáticos. Puede usarse alúmina sola o junto con sílice. El término "alúmina" puede describirse en este documento como óxido de aluminio, o Al₂O₃. Las cargas pueden estar en forma hidratada o en forma anhidra. El uso de alúmina en composiciones de caucho puede mostrarse, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° 5.116.886 y en el documento EP 631 982.

60 El mercaptosilano bloqueado puede ser premezclado, o pre-reaccionado, con las partículas de relleno, o añadido a la mezcla de caucho durante el procesado del caucho y de la carga, o etapa de mezcla. Si se añaden por separado el silano y el relleno a la mezcla de caucho durante la mezcla del caucho y el relleno, o etapa de procesado, se considera que el mercaptosilano bloqueado se combina entonces *in situ* con el relleno.

65 La composición de caucho vulcanizado debería contener una cantidad suficiente de relleno para contribuir a un

módulo razonablemente alto y una alta resistencia al rasgado. El peso combinado de la carga puede ser tan bajo como de aproximadamente 5 hasta 100 phr, pero es más preferiblemente desde 25 hasta 85 phr.

Se prefieren sílices precipitadas como relleno. La sílice puede caracterizarse por tener un área superficial BET, medida mediante el uso de gas nitrógeno, preferiblemente en el intervalo de 40 a 600, y más habitualmente en un intervalo de 50 a 300 m²/g. El método BET de medición del área superficial se describe en el Journal of the American Chemical Society, Volumen 60, página 304 (1930). La sílice también puede caracterizarse normalmente por tener un valor de absorción de dibutilftalato (DBP) en un intervalo de 100 a 350, y más habitualmente de 150 a 300. Además, puede esperarse que la sílice, así como los anteriores alúmina y aluminosilicato, tengan un área superficial de CTAB en un intervalo de 100 a 220. El área superficial de CTAB es la superficie externa evaluada mediante bromuro de cetil trimetilamonio con un pH de 9. El método se describe en la ASTM D 3849.

El área superficial de porosidad al mercurio es el área superficial específica determinada por la porosimetría al mercurio. Para dicha técnica se hace penetrar mercurio en los poros de la muestra después de un tratamiento térmico para eliminar los volátiles. Las condiciones establecidas pueden describirse adecuadamente mediante el uso de una muestra de 100 mg; la eliminación de los volátiles durante 2 horas a 105 °C y a la presión atmosférica ambiental; intervalo de medición de la presión entre la ambiental y 2.000 bar. Dicha evaluación puede realizarse según el método descrito en Winslow, Shapiro en el boletín de ASTM, pág. 39 (1959) o de acuerdo con la DIN 66133. Para dicha evaluación podría usarse un porosímetro CARLO-ERBA 2000. El área superficial específica media de porosidad al mercurio para la sílice debería estar en un intervalo de 100 a 300 m²/g.

En este documento se considera que una distribución del tamaño de poro adecuada para la sílice, la alúmina y el aluminosilicato según dicha evaluación de porosidad al mercurio es de: el cinco por ciento o menos de sus poros con un diámetro de menos de aproximadamente 10 nm; del 60 al 90 por ciento de sus poros con un diámetro de 10 a 100 nm; del 10 al 30 por ciento de sus poros con un diámetro de entre 100 y 1.000 nm; y del 5 al 20 por ciento de sus poros con un diámetro de más de aproximadamente 1.000 nm.

Se puede esperar que la sílice tenga un tamaño de partícula final medio, por ejemplo, en el intervalo de 0,01 a 0,05 µm determinado mediante microscopía electrónica, aunque las partículas de sílice pueden tener un tamaño incluso menor, o posiblemente mayor. Para su uso en esta invención pueden considerarse varias sílices disponibles comercialmente, tales como, las de PPG Industries con el nombre comercial de HI-SIL con las designaciones de HI-SIL 210, 243, etc.; las sílices disponibles en Rhone-Poulenc, con, por ejemplo, la designación de ZEOSIL 1165MP; las sílices disponibles en Degussa con, por ejemplo, las designaciones de VN2 y VN3, etc., y las sílices disponibles en el mercado de Huber con, por ejemplo, una designación de HUBERSIL 8745.

Cuando se desea que la composición de caucho, que contiene tanto una carga silícea tal como sílice, alúmina y/o aluminosilicatos, y también negro de carbón como pigmento de refuerzo, sea reforzada principalmente con sílice como pigmento de refuerzo, a menudo es preferible que la proporción ponderal entre las cargas silíceas y el negro de carbón sea de al menos 3/1 y preferiblemente de al menos 10/1 y, por lo tanto, esté en un intervalo de 3/1 a 30/1. El relleno puede estar formado por entre el 15 y el 95 por ciento en peso de sílice precipitada, alúmina y/o aluminosilicato y, correspondientemente, del 5 al 85 por ciento en peso de negro de carbón, en el que dicho negro de carbón tiene un valor de CTAB en un intervalo de 80 a 150. Alternativamente, el relleno puede estar formado por entre el 60 y el 95 por ciento en peso de dicha sílice, alúmina y/o aluminosilicato y, correspondientemente, del 40 al 5 por ciento en peso en negro de carbón. El relleno silíceo y el negro de carbón pueden pre-mezclarse o mezclarse entre sí en la elaboración del caucho vulcanizado.

La composición de caucho puede combinarse mediante métodos conocidos en la técnica de combinación del caucho, tales como la mezcla de varios cauchos con constituyentes vulcanizables con azufre con varios materiales aditivos usados habitualmente tales como, por ejemplo, coadyuvantes de curado, tales como azufre, activadores, retardantes y acelerantes, aditivos de procesado, como en forma de aceites, resinas, incluyendo resinas adhesivas, sílices, plastificantes, cargas, pigmentos, ácido graso, óxido de cinc, ceras, antioxidantes y antiozonizantes, agentes peptizantes y materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbón. Dependiendo del uso previsto del material vulcanizable con azufre y vulcanizado con azufre (cauchos), los aditivos mencionados anteriormente se seleccionan y se usan habitualmente en unas cantidades convencionales.

La vulcanización puede realizarse en presencia de un agente de vulcanización con azufre adicional. Algunos ejemplos de agentes de vulcanización con azufre adecuados incluyen, por ejemplo, azufre elemental (azufre libre) o agentes vulcanizantes donantes de azufre, por ejemplo, un amino disulfuro, un polisulfuro polimérico o aductos de olefinas de azufre se añaden convencionalmente en la etapa final productiva de mezcla de la composición de caucho. Se usan agentes vulcanizantes con azufre (que son habituales en la técnica), o se añaden en la etapa de mezcla productiva, en una cantidad que varía entre 0,4 y 3 phr, o incluso en algunas circunstancias, hasta aproximadamente 8 phr, con un intervalo de desde 1,5 hasta 2,5 phr, siendo preferido en ocasiones desde 2 hasta 2,5 phr.

En este documento pueden usarse acelerantes de la vulcanización, es decir, donantes de azufre adicionales. Es apreciable que pueden ser, por ejemplo, de tipos tales como, por ejemplo, benzotiazol, disulfuro de alquil tiuram,

derivados de guanidina y tiocarbamatos. Representativos de dichos acelerantes son, por ejemplo, pero no se limitan a, mercapto benzotiazol, disulfuro de tetrametil tiuram, disulfuro de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de cinc, disulfuro de alquilfenol, butil xantato de cinc, N-diciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilbenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, cinc-2-mercaptotoluimidazol, ditiobis (N-metil piperacina), ditiobis (N-beta-hidroxi etil piperacina) y ditiobis (dibencil amina). Otros donantes adicionales de azufre pueden ser, por ejemplo, tiuram y derivados de morfolina. Representativos de dichos donantes son, por ejemplo, pero no se limitan a, disulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de tetrametil tiuram, benzotiazil-2,N-ditiomorfolo, tioplastos, hexasulfuro de dipentametilentiuram y disulfurocaprolactama.

Se usan acelerantes para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y para mejorar las propiedades del vulcanizado. En una forma de realización, puede usarse un único sistema acelerante, es decir, un acelerante primario. Convencional y preferiblemente, se usa(n) acelerante(s) primario(s) en unas cantidades totales que varían desde 0,5 hasta 4, preferiblemente desde 0,8 hasta 1,5, phr. Podrían usarse combinaciones de un acelerante primario y uno secundario, usándose el acelerante secundario en menores cantidades (de 0,05 a 3 phr) con objeto de activar y mejorar las propiedades del vulcanizado. Pueden usarse acelerantes de acción retardada. También podrían usarse retardantes de la vulcanización. Algunos tipos adecuados de acelerantes son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiuramos, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. Preferiblemente, el acelerante primario es una sulfenamida. Si se usa un acelerante secundario, el acelerante secundario es preferiblemente una guanidina, un ditiocarbamato o un compuesto de tiuram.

Las cantidades típicas de resinas adhesivas, si se usan, comprenden entre 0,5 y 10 phr, habitualmente entre 1 y 5 phr. Las cantidades típicas de coadyuvantes del procesado comprenden entre 1 y 50 phr. Dichos coadyuvantes del procesado pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesado aromáticos, nafténicos y/o parafínicos. Las cantidades típicas de antioxidantes comprenden entre 1 y 5 phr. Algunos antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilenodiamina y otros, tales como, por ejemplo, los desvelados en el Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344 - 346. Las cantidades típicas de antiozonizantes comprenden entre 1 y 5 phr. Las cantidades típicas de ácidos grasos, si se usan, que pueden incluir ácido esteárico, comprenden entre 0,5 y 3 phr. Las cantidades típicas de óxido de cinc comprenden entre 2 y 5 phr. Las cantidades típicas de ceras comprenden entre 1 y 5 phr. A menudo se usan ceras microcristalinas. Las cantidades típicas de peptizantes comprenden entre 0,1 y 1 phr. Algunos peptizantes típicos pueden ser, por ejemplo, pentaclorotiofenol y disulfuro de dibenzamidodifenilo.

La composición de caucho de esta invención puede usarse para diversos propósitos. Por ejemplo, puede usarse para diversos compuestos de neumáticos. Dichos neumáticos pueden ser construidos, formados, moldeados y curados mediante varios métodos que son conocidos y que son fácilmente apreciables por los expertos en dicha técnica.

Todas las referencias mencionadas en este documento se incorporan al presente documento, ya que son relevantes para la presente invención.

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

Ejemplos

EJEMPLO Comparativo 1 Preparación de tioacetato de 3-(metildiacetoxisilil)-1-propilo

Se ajustó un matraz de 5 litros con una columna de destilación de 15 platos Oldershaw (28 mm de diámetro de placa), a la que se unió un condensador y un cabezal de destilación capaz de proporcionar una proporción de reflujo controlada y ajustable. Se suministró calor al matraz mediante el uso de una funda calefactora eléctrica regulada por un controlador acoplado a un regulador electrónico de la temperatura. También se monitorizó la temperatura del vapor en el cabezal. El sistema se mantuvo en una atmósfera de nitrógeno. El control del vacío fue logrado mediante una válvula de purga insertada entre el condensador de frío y el cabezal de destilación.

Se añadieron 738, gramos de 3-(metildimetoxisilil)-1-propil mercaptano y 1.892,2 gramos de anhídrido acético al matraz de 5 litros. La mezcla se calentó con agitación hasta que las primeras gotas de líquido comenzaron a recogerse desde el cabezal, momento en el cual se ajustó la velocidad de recolección a 1 - 2 gotas por segundo. Se suministró calor al matraz a una velocidad suficiente como para mantener una proporción de reflujo de no menos de 8:1, pero no lo suficiente como para provocar la anegación de la columna. La temperatura de recolección se estabilizó rápidamente a 54 °C. Se aumentó la velocidad de recolección y se ajustó para mantener una temperatura de recolección de no más de 55 °C hasta que se había recogido un total de 506 gramos de un líquido transparente e incoloro. El destilado tenía un olor a acetato de metilo, y era inmiscible con, y no reaccionaba con, carbonato sódico acuoso. Se inició la destilación adicional con una recolección a 54 °C, con una tendencia gradual hacia unas temperaturas mayores y unas velocidades de recolección menores hasta que se mantuvo una recolección estacionaria en el intervalo de 115 - 120 °C. Se recogieron 650 gramos de un líquido transparente e incoloro que tenía un olor a ácido acético y acetato de metilo, y mostró una vigorosa efervescencia con carbonato sódico acuoso.

Después de un periodo de refrigeración, se añadieron 361 gramos adicionales de anhídrido acético al contenido del matraz de 5 litros, y se reinició la destilación. La recolección se estabilizó finalmente a 140 °C, produciendo 493 gramos de destilado. La temperatura en el matraz de 5 litros había aumentado hasta 180 °C, cuando se detuvo el calentamiento. Pudieron detectarse tanto ácido acético como anhídrido acético en el destilado por su olor. Su respuesta al carbonato sódico acuoso fue similar a la de la muestra previa. Se recogió una muestra final de destilado a vacío. El vacío se reguló y se mantuvo al nivel requerido para recoger el destilado a una temperatura cercana a la del agua de enfriamiento usada para eliminar el calor del condensador mediante el uso de la válvula de purga. La temperatura en el matraz de 5 litros se limitó a 150 °C durante este procedimiento. La válvula de purga se abrió gradualmente. Se recogieron 428 gramos adicionales de destilado. El destilado final tenía olor a anhídrido acético. En este punto, la temperatura del matraz de 5 litros se aumentó lentamente, conduciendo a la destilación fraccionada del producto a < 0,7 kPa. Se recogió una fracción inicial de 12 gramos a < 1 gota / segundo con una velocidad de reflujo de > 10:1. Se recogió una segunda fracción de 950 gramos de un líquido transparente e incoloro a una velocidad sustancialmente más rápida con una proporción de reflujo de > 5:1. La destilación finalizó cuando la temperatura del matraz de 5 litros alcanzó 180 °C, dejando un residuo viscoso de color marrón oscuro de 170 gramos. La segunda fracción era el producto con una pureza del 98,5 por ciento (CG); rendimiento del destilado, 83 por ciento.

EJEMPLO Comparativo 2 Preparación de tioacetato de 3-(trimetoxisilil)-1-propilo

El aparato usado era idéntico al del Ejemplo 1. Se añadieron 1.074 gramos de 3-(trimetoxisilil)-1-propil mercaptano y 561,4 gramos de anhídrido acético al matraz de 5 litros. El sistema se evacuó, seguido de la aplicación continua de vacío mediante el uso de la válvula de purga en una posición prácticamente cerrada. La temperatura del matraz de 5 litros se aumentó gradualmente hasta 120 °C, momento en el cual comenzó a recogerse condensado a < 30 °C. La destilación se continuó hasta que no se recogió nada más, con el matraz de 5 litros ahora a una temperatura de 155 °C, momento en el cual se detuvo el calentamiento, produciendo 184 gramos de un líquido transparente e incoloro con un distintivo olor a acetato de metilo. Su peso específico de 0,898, combinado con una respuesta negativa al carbonato sódico acuoso, indicó que probablemente había presente una porción sustancial de metanol. La temperatura del matraz de 5 litros se aumentó ahora gradualmente hasta 195 °C, produciendo un total adicional de 266 gramos de condensado. La destilación se continuó con un calentamiento gradual del matraz de 5 litros hasta 225 °C y la válvula de purga abierta. Se recogieron 379 gramos de un líquido transparente e incoloro a una temperatura máxima del cabezal de 104 °C. Los análisis mediante CG indicaron que los silanos tanto de partida como de producto eran los componentes principales del destilado, con cantidades de ácido acético detectables por el olor.

El contenido del matraz de 5 litros se vació y se almacenó en un frasco de 32 oz (947 ml) en una atmósfera de nitrógeno. El matraz de 5 litros se cargó con el destilado, que se redistiló con la válvula de purga completamente abierta. Una gran primera fracción contenía en su mayor parte el mercaptosilano inicial bloqueado. Se recogió una segunda fracción transparente de 75 gramos a 70 °C. Esta fracción era el producto con una pureza del > 90 % (CG); rendimiento del destilado, 6 por ciento. El producto también contenía un derivado que contiene grupos metoxi-Si y acetoxi-Si, y reticulaciones de SiOSi.

EJEMPLO Comparativo 3 Preparación de un derivado de tioacetato de 3-(trimetoxisilil)-1-propilo que contiene grupos acetoxi-Si y reticulaciones de SiOSi

El aparato usado era idéntico al del Ejemplo 1. Se añadieron 1.775 gramos de 3-(trimetoxisilil)-1-propil mercaptano al matraz de 5 litros. Se apartaron un total de 4.719 gramos de anhídrido acético para la reacción con el mercaptosilano, del que se añadieron 1.002 gramos al matraz de 5 litros junto con el mercaptosilano. El flujo de calor al matraz de 5 litros se aumentó gradualmente hasta que se estableció una recolección estacionaria de destilado a una temperatura del cabezal de 54 °C. Se recogió un total de 840 gramos de destilado, que se averiguó que contenía acetato de metilo, ácido acético y metanol en una proporción molar de 100 / 2 / 2,7 mediante un análisis por RMN. Se añadieron 2.015 gramos adicionales de anhídrido acético al matraz enfriado de 5 litros, y se terminó la destilación, produciendo 923 gramos adicionales de destilado. El procedimiento se repitió entonces una tercera vez con la adición de 701 gramos de anhídrido acético, produciendo 834 gramos de destilado. Ahora comenzó una aplicación de vacío al cabezal. El vacío fue regulado y mantenido al nivel requerido para recoger el destilado a una temperatura cercana a la del agua de enfriamiento usada para eliminar el calor del condensador a través de la válvula de purga. La temperatura en el matraz de 5 litros se limitó a 170 °C durante este procedimiento. La válvula de purga se abrió gradualmente según comenzaba a disminuir la velocidad de recolección. Se recogieron 896 gramos adicionales de destilado, después de lo cual cualquier líquido remanente en la columna y en el cabezal se evaporó. El análisis mediante CG del destilado final indicó que esencialmente no había destilado nada menos volátil que el anhídrido acético. El contenido del matraz se enfrió hasta un aceite marrón oscuro viscoso, que se almacenó en una atmósfera de nitrógeno.

EJEMPLO 4- Preparación de 3-(propioniltio)-1-propiltrimetoxisilano.

Se cargaron 816 gramos de 3-mercapto-1-propiltrimetoxisilano, 871 gramos de una solución metanólica al 25 por ciento en peso de metóxido sódico y 1.724 gramos de tolueno en un matraz de 5 litros en una atmósfera de

nitrógeno. La mezcla agitada desarrolló un color rosado. Se eliminó el metanol del matraz mediante la destilación de un azeótropo de metanol-tolueno, tiempo durante el cual el contenido del matraz se volvió incoloro. La aparición de una fuerte corriente de densidad en el destilado, que coincidió con un aumento en la temperatura del cabezal de destilación desde 63 °C hasta 108 °C señaló el punto en el que la eliminación del metanol del matraz se había completado. Con agitación continua, el contenido del matraz se dejó enfriar y se colocó en un baño de hielo-agua. Se añadieron 361 gramos de cloruro de propionilo al matraz gota a gota y/o en pequeñas porciones con agitación continua en un baño de hielo-agua hasta que se completó la reacción. Se tomaron alícuotas de la mezcla agitada periódicamente y se colocaron en un papel de pH. Una lectura alcalina indicaba la finalización de la reacción. La mezcla final era una suspensión de color blanco de NaCl en una solución de tolueno del producto. Esta mezcla se filtró y el disolvente se eliminó del filtrado para producir un producto de color marrón claro. La cromatografía de gases indicó un 5 por ciento 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, un 25 por ciento de 3-(metiltio)-1-propiltrimetoxisilano, un 70 por ciento de 3-(propioniltio)-2-propiltrimetoxisilano (producto). La destilación ultrarrápida de 1 a 2 gramos de metóxido sódico en polvo produjo un producto incoloro. El metóxido sódico se añadió para asegurar la neutralización de cualquier acidez remanente. Una destilación fraccionada opcional adicional produjo un producto en exceso con una pureza del 98 por ciento mediante CG.

EJEMPLO 5- Preparación de 3-(propioniltio)-1-propiltrimetoxisilano

Se cargaron 1.035 gramos de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 1.096 gramos de una solución metanólica al 25 por ciento en peso de metóxido sódico y 1.764 gramos de tolueno en un matraz de 5 litros en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla agitada desarrolló un color rosado. El matraz se puso en un baño de agua a 64 °C. Se eliminó el metanol del matraz mediante la destilación de un azeótropo de metanol-tolueno con un vacío parcial. El vacío se mantuvo de forma que la temperatura del cabezal de destilación se mantuviera a entre 30 y 35 °C, tiempo durante el cual se recogieron 1.500 ml de destilado, que consiste en un azeótropo de tolueno-metanol. Durante este tiempo el contenido del matraz se volvió incoloro. Se añadieron 429 gramos adicionales de tolueno y se terminó la destilación. La aparición de una fuerte corriente de densidad en el destilado, que coincidió con un aumento en la temperatura del cabezal de destilación desde 35 hasta 55 °C y la aparición de una tensión superficial cambiante en el líquido del condensador, señalaron el punto en el que la eliminación del metanol del matraz se había completado. El contenido del matraz se había transformado en un fluido viscoso. Con agitación continua, el contenido de matraz se dejó enfriar. El matraz se puso en un baño de hielo-agua, dando como resultado lo que parecía ser una pasta espesa. Se añadieron 457 gramos de cloruro de propionilo al matraz gota a gota y/o en pequeñas porciones con agitación continua en un baño de hielo-agua hasta que se completó la reacción. Se tomaron alícuotas de la mezcla agitada periódicamente. Una lectura alcalina indicaba la finalización de la reacción. La mezcla final era una suspensión de color blanco de NaCl en una solución de tolueno del producto. Esta mezcla se filtró y el disolvente se eliminó del filtrado para producir un producto prácticamente incoloro. La cromatografía de gases indicó (en peso) un 3 por ciento de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, un 1 por ciento de 3-(metiltio)-1-propiltrimetoxisilano y un 96 por ciento de 3-(propioniltio)-2-propiltrimetoxisilano (producto). La destilación ultrarrápida de 1 a 2 gramos de metóxido sódico en polvo produjo un producto incoloro. El metóxido sódico se añadió para asegurar la neutralización de cualquier acidez remanente. Una destilación fraccionada opcional adicional produjo un producto en exceso con una pureza del 98 por ciento mediante CG.

EJEMPLO Comparativo 6 Preparación de 3-(benziltio)-1-propiltrióxido de silano

Se cargaron 763 gramos de 3-mercaptopropiltrióxido de silano y 1.013 gramos de una solución etanólica al 21 por ciento en peso de etóxido sódico en un matraz de 5 litros en una atmósfera de nitrógeno. Se destinaron 870 gramos de etanol desde esta mezcla a una temperatura máxima de 45 °C a 48 kPa. Se añadieron 1.550 gramos de tolueno al contenido del matraz en una atmósfera de nitrógeno. El etanol remanente se eliminó del matraz destilando un azeótropo de etanol-tolueno a una presión absoluta máxima de 48 kPa a una temperatura máxima de 60 °C. Se mantuvo el vacío de forma que la temperatura del cabezal de destilación se mantuviera a entre 30 y 40 °C. La aparición de una fuerte corriente de densidad en el destilado, que coincidió con un aumento en la temperatura del cabezal de destilación desde 35 hasta aproximadamente 60 °C y la aparición de una tensión superficial cambiante en el líquido del condensador, señalaron el punto en el que la eliminación del etanol del matraz se había completado. Al final de este procedimiento, el contenido del matraz se había transformado en un líquido transparente de color naranja.

Con agitación continua, el contenido del matraz se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Se añadieron al matraz 418 gramos de cloruro de benzoilo gota a gota y/o en pequeñas porciones a una velocidad lo suficientemente baja como para evitar que la temperatura superara los 50 °C. Al finalizar la adición del cloruro de benzoilo, se continuó la agitación durante un día adicional. La agitación era inicialmente lo suficientemente vigorosa como para romper cualquier trozo e inhomogeneidades en la mezcla. La mezcla final resultante era una suspensión de color blanco de NaCl en una solución de tolueno del producto. Esta mezcla se filtró y el disolvente se eliminó del filtrado para producir un producto de color marrón amarillento claro que dio una respuesta ácida en un papel de pH. Se agitó el suficiente etóxido sódico en polvo en el producto como para neutralizar toda la acidez. Una destilación ultrarrápida a < 0,7 kPa produjo un producto de color rosa claro que contenía aproximadamente un 10 por ciento mediante cromatografía de gases de cada uno de benzoato de etilo y 1-sila 2-tia-1,1-dietoxiciclopentano, que se formaron debido a la descomposición catalizada de la base durante la destilación. Se realizó una segunda

destilación ultrarrápida en la que se eliminó el primer 30 por ciento del producto como primera fracción de destilación. No había presente ninguna base ni ácido. La segunda fracción era un producto de color rosa claro en exceso con una pureza del 98 por ciento mediante CG.

5 EJEMPLO Comparativo 7 Preparación de 2-(acetiltio)-1-etiltriatoxisilano

Se añadieron 2.513 gramos de viniltriatoxisilano a un matraz de 5 litros y se llevaron a reflujo con agitación. Se destiló una primera fracción de destilación de 25 ml para eliminar las impurezas volátiles. Se detuvo el calentamiento y se añadió una primera porción de 335 gramos de un total de dos porciones de 1.005 gramos de ácido tiolacético durante un periodo de varios minutos a una velocidad tal que se mantuviera un reflujo suave. Se suministró calor al final de la adición, según fuera necesario, para mantener el reflujo. Se añadieron 0,8 gramos de peróxido de di-t-butilo a los condensadores, dando como resultado una reacción intermedia, según se evidenciaba por una aceleración en la velocidad de reflujo.

Se cortó la alimentación de la funda calefactora. Durante el reflujo, la temperatura ascendió hasta cerca de 160 °C en varios minutos, tras lo cual el reflujo remitió y el contenido de color amarillo claro del recipiente comenzó a enfriarse.

Cuando el contenido del recipiente había alcanzado 150 °C, se añadieron 670 gramos adicionales de ácido tiolacético de una forma similar a la primera adición. Se recogieron 20 ml de una primera fracción de destilación y se añadieron de nuevo 1,6 gramos de peróxido de di-t-butilo. Se observó un ligero aumento en la velocidad de reflujo en varios minutos. Después de entre 10 y 15 minutos, el recipiente alcanzó una temperatura máxima de 155 °C y subsiguientemente comenzó a enfriarse. A 150 °C se mantuvo la temperatura mediante la funda calefactora durante una hora. El recipiente se dejó enfriar en una atmósfera de nitrógeno. Un análisis mediante cromatografía de gases indicó (en peso) un 2 por ciento de ácido tiolacético, un 16 por ciento de viniltriatoxisilano, un 5 por ciento de 1-(acetiltio)-1-etiltriatoxisilano (aducto alfa), un 68 por ciento de 2-(acetiltio)-1-etiltriatoxisilano (producto aducto beta) y un 9 por ciento el resto (principalmente pesados).

EJEMPLO 8 - Preparación de 3-(octanoiltio)-1-propiltriatoxisilano

En un matraz de 12 litros de 3 cuellos de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, un embudo de adición, un termopar, una funda calefactora, una entrada de N₂ y un controlador de la temperatura se cargaron 1.021 gramos de 3-mercaptopropiltriatoxisilano (silano SILQUEST® A-1891 de OSi Specialties, Inc., una filial de Witco Corp. of Greenwich, CT) y 433 gramos de trietilamina y 3.000 ml hexano. La solución se enfrió en un baño de hielo, y se añadieron 693 gramos de cloruro de octanoilo durante un periodo de dos horas a través del embudo de adición. Después de completar la adición del cloruro de ácido, la mezcla se filtró dos veces, la primera a través de un filtro de 0,1 µm y después a través de un filtro de 0,01 µm, mediante el uso de un filtro a presión para eliminar la sal. El disolvente se eliminó a vacío. El líquido de color amarillo remanente se destiló a vacío para producir 1,349 gramos de octanoiltiopropiltriatoxisilano en forma de un líquido transparente de color amarillo muy claro. El rendimiento fue del 87 por ciento.

40 EJEMPLO Comparativo 9 - Preparación de 3-(acetiltio)-1-propiltriatoxisilano

Este ejemplo ilustra la preparación de un tiocarboxilato de alcoxisilano a partir de una sal de un ácido tiolcarboxílico mediante el uso como disolvente del alcohol correspondiente al grupo alcoxi del silano. En un matraz de 250 ml de 3 cuellos de fondo redondo equipado con una barra de agitación, una sonda / controlador de temperatura, una funda calefactora, un embudo de adición, un condensador y una entrada de N₂ se cargaron 63 gramos de etóxido sódico al 21 por ciento en peso en etanol. Se añadieron lentamente 15 gramos de ácido tiolacético, manteniendo la temperatura por debajo de 65 °C. La solución se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, y se añadieron 48 gramos de cloro-propiltriatoxisilano a través del embudo de adición. Después de que se completara la adición, la solución se calentó a 70 °C durante 24 horas, tras lo cual se formó un sólido de color blanco. El análisis de la solución mediante cromatografía de gases mostró un rendimiento del 78 por ciento del acetiltiopropiltriatoxisilano.

EJEMPLO Comparativo 10 - Preparación de acetiltiometiltriatoxisilano

Este ejemplo ilustra la preparación de un tiocarboxilato de alcoxisilano a partir de una sal de un ácido tiolcarboxílico mediante el uso de un disolvente no prótico. Se cargaron 88 gramos de etóxido sódico en polvo y 600 ml de diglima en un matraz de 1 litro de 3 cuellos de fondo redondo equipado con una barra de agitación, una sonda / controlador de temperatura, una funda calefactora, un embudo de adición, un condensador y una entrada de N₂ y un baño de agua helada. La solución se enfrió hasta 8 °C y se añadieron lentamente 105 gramos de ácido tiolacético a través del embudo de adición, manteniendo la temperatura por debajo de 60 °C. La solución se dejó enfriar hasta 35 °C, y se añadieron 250 gramos de clorometiltriatoxisilano a través del embudo de adición. Después de que se completara la adición, la solución se calentó hasta 70 °C, donde se observó una breve exotermia a 120 °C. La solución se calentó a 70 °C durante 3 horas adicionales. Se formó un sólido de color blanco que se filtró en primer lugar a través de un filtro a presión de 0,1 µm y después a través de un filtro de 0,01 µm para dar una solución transparente de color negro. El disolvente se eliminó a presión reducida, y el líquido remanente se destiló a vacío para producir 163 gramos de un líquido transparente e incoloro, un rendimiento del 55 por ciento.

EJEMPLO 11 Formación de neumáticos con baja resistencia a la rodadura

Se usó un modelo de formulación de banda de rodadura de neumáticos de turismos de baja resistencia a la rodadura según se describe en la nota al pie de Tabla 1 y un procedimiento de mezcla, para evaluar los ejemplos representativos de los silanos de la presente invención. El silano se mezcló como sigue en una mezcladora "B" BANBURY® (Farrell Corp.) con un volumen de la cámara de 103 cu. in. (1.690 cc). El mezclado del lote maestro de caucho se realizó en dos etapas. La mezcladora se encendió, con la mezcladora a 120 rpm y llena de agua de enfriamiento. Se añadieron los polímeros de caucho la mezcladora y se mezclaron con presión durante 30 segundos. Se añadieron la mitad de la sílice y todo el silano con aproximadamente 35 - 40 gramos de esta porción de la sílice en una bolsa de acetato de etilvinilo (EVA) y se mezclaron con presión durante 30 segundos. A continuación se añadieron el resto de la sílice y el aceite en una bolsa de EVA y se mezclaron con presión durante 30 segundos. Se desempolvó tres veces el cuello de la mezcladora y la mezcla se mezcló con presión durante 15 segundos cada vez. La velocidad de mezcla de la mezcladora se incrementó hasta 160 ó 240 rpm, según se requirió para aumentar la temperatura del lote maestro de caucho hasta entre 160 y 165 °C en aproximadamente 1 minuto. El lote maestro se descargó (se extrajo de la mezcladora), se formó una lámina en un molino de rodillos fijado a entre aproximadamente 50 y 60 °C, y después se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

Se añadió el lote maestro de caucho la mezcladora, con la mezcladora a 120 rpm y llena de agua de refrigeración, y se mezcló con presión durante 30 segundos. Se añadió el resto de los ingredientes y se mezclaron con presión durante 30 segundos. Se desempolvó tres veces el cuello de la mezcladora, la velocidad de la mezcladora se incrementó hasta 160 ó 240 rpm de forma que su contenido alcanzara una temperatura de entre 160 y 165 °C en aproximadamente 2 minutos. El lote maestro de caucho se mezcló durante 8 minutos y la velocidad de la mezcladora BANBURY se ajustó para mantener la temperatura entre 160 y 165 °C. El lote maestro se descargó (se extrajo de la mezcladora), se formó una lámina en un molino de rodillos fijado a entre aproximadamente 50 y 60 °C, y después se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

Se mezclaron el lote maestro de caucho y los curativos en un molino de dos rodillos de 6 in. x 13 in. (15 cm x 33 cm) que se calentó a entre 50 y 60 °C. Se añadieron el azufre y los acelerantes al lote maestro de caucho y se mezclaron meticulosamente en el molino de rodillos y se dejó que formaran una lámina. La lámina se enfrió hasta las condiciones ambientales durante 24 horas antes de ser curada. Se midieron las propiedades reológicas con un reómetro de disco oscilante Monsanto R-100 y un viscosímetro de Mooney Monsanto M1400. Se cortaron muestras para la medición de las propiedades mecánicas a partir de placas de 6 mm curadas durante 35 minutos a 160 °C o a partir de placas de 2 mm curadas durante 25 minutos a 160 °C.

Los silanos de los Ejemplos Comparativos y de los Ejemplos 4 y 8 se combinaron en la formulación de banda de rodadura de neumáticos según el procedimiento anterior. Se comparó el comportamiento de los silanos preparados en dichos Ejemplos 1 - 4 con el comportamiento de los silanos de los Ejemplos Comparativos C, D, F, G, I, J, K, L, M, N, O, P y Q, y dos silanos, uno de los cuales se ha obtenido en la técnica anterior, tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisilil-1-propilo) (TESPT, Silano A), el otro 3-trietoxisilil-1-propilmercaptano (TESPM, Silano B) que es el producto resultante de la pérdida del grupo bloqueante carboxilo de un ejemplo representativo de los silanos de la presente invención. Los resultados de este procedimiento están tabulados a continuación en la Tabla 1.

- Formulaciones para neumáticos de baja resistencia a la rodadura

Se ensayaron los siguientes silanos en formulaciones para neumáticos de baja resistencia a la rodadura: TESPT (A) no está de acuerdo con la invención; TESPM (B) no está de acuerdo con la invención; 3-acetiltilio-1-propiltrimetoxisilano no está de acuerdo con la invención (C); 3-acetiltilio-1-propiltriethoxisilano no está de acuerdo con la invención (D), 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano (E); 3-palmitoiltio-1-propiltriethoxisilano (F) no está de acuerdo con la invención; 3-etilhexanoil-1-propiltriethoxisilano (G) no está de acuerdo con la invención; 3-propioniltio-1-propiltrimetoxisilano (H); 3-benzoiltio-1-propiltriethoxisilano (I) no está de acuerdo con la invención; acetiltioetiltrimetoxisilano (J) no está de acuerdo con la invención, acetiltioetiltrimetoxisilano (K) no está de acuerdo con la invención, acetiltioetiltriethoxisilano (L) no está de acuerdo con la invención, acetotioetil-metildimetoxisilano (M) no está de acuerdo con la invención, acetiltiooctiltrimetoxisilano (N) no está de acuerdo con la invención, acetiltiooctiltriethoxisilano (O) no está de acuerdo con la invención, acetiltiociclohexilettrimetoxisilano (P) no está de acuerdo con la invención, y acetionorbomilettrimetoxisilano (Q) no está de acuerdo con la invención. La formulación era (cantidades en phr) 75 de SOLFLEX 1216 SSBR, 25 d Budene 1207 BR, 80 de ZEOSIL 1165MP sílice, 32,5 de SUNDEX 3125, aceite del proceso, 2,5 de KADOX 720C, óxido de cinc, 1,0 de INDUSTRENE R, ácido esteárico, 2,0 de SANTOFLEX 13, antiozonizante, 1,5 de M4067, microcera, 3,0 de N330, negro de carbón, 1,4 de Rubbermakers, azufre 104, 1,7 de CBS, 2,0 de DPG, Silano según se muestra.

Tabla 1

Silano	A*	B*	B*	C*	C*	D*	D*	E	E	F*	F*	G*	G*	H	H
Adición de S		X	X	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X
Cantidad	7,0	6,36	6,36	6,33	6,33	7,45	7,45	9,69	9,69	12,67	12,67	9,62	9,62	6,7	6,7
Viscosidad de Mooney @ 100 °C															
MLI+4	94	74	74	72	-	62	-	55	-	50	-	52	52	66	-
Prevulcanización de Mooney @ 135 °C															
MSI+, t ₃ , minutos	6,2	9,9	9,0	6,9	7,5	6,3	6,3	10,4	9,6	13,0	11,9	16,8	16,8	8,3	7,7
MSI+, t ₂ , minutos	8,9	12,6	11,5	9,3	10,2	7,6	7,8	11,7	11,7	14,6	13,9	19,0	19,0	9,9	9,6
ODR @ 149 °C, 1° son, temporizador a 30 minutos															
M _L , dN-m	9,6	8,1	8,1	8,7	8,5	7,9	7,7	6,7	6,8	5,7	5,7	5,5	5,5	8,2	7,9
M _H , dN-m	31,8	29,5	34,5	32,0	36,7	29,9	33,9	27,8	32,3	26,8	30,7	31,6	31,6	30,1	34,6
t ¹ , minutos	4,5	5,4	5,1	4,1	4,5	3,6	3,5	5,6	5,5	7,0	6,8	9,1	9,1	4,5	4,4
t ₉₀ , minutos	17,6	10,4	14,1	11	11,5	8,0	7,5	11,3	9,8	12,3	11,0	14,1	14,1	9,5	9,0
Propiedades físicas cuidadas 190 @ 149 °C															
Dureza, Shore A	57	58	60	64	66	59	60	53	55	51	54	56	56	58	60
Alargamiento, %	420	560	440	660	570	630	540	600	490	740	610	600	600	610	540
100 % de Módulo, kg/cm ²	20,4	16,9	22,5	17,6	22,5	15,5	19,0	14,1	17,6	12,7	15,5	15,5	15,5	16,2	20,4
200 % de Módulo, kg/cm ²	58,4	40,1	59,8	38,7	54,8	34,5	49,9	34,5	49,2	27,4	36,6	35,9	35,9	38,0	52,7
300 % de Módulo, kg/cm ²	123,7	84,4	123,0	73,8	105,5	71,7	104,1	77,3	105,5	55,5	71,0	69,6	69,6	80,2	108,3
Tracción, kg/cm ²	210,9	210,3	211,6	225,0	250,3	223,6	236,2	227,8	213,7	205,3	186,3	175,8	175,8	234,1	244,7
Abrasión DIN mm ³	71	69	76	114	97	131	90	99	92	-	-	157	157	127	94
Termoformado @ 100 °C, 17,5 % de compresión, 99 KPa de estática, análisis de 25 minutos															
Delta T, °C	13,3	18,9	13,3	32,2	18,3	21,1	13,3	12,2	8,9	-	-	10,5	10,5	18,9	12,2
Conjunto permanente, %	6,2	10,5	6,3	25,3	12,3	14,5	9,8	5,0	4,6	-	-	7,0	7,0	11,0	7,7
Propiedades dinámicas @ 0,15 % de tensión, 10Hz, modo de torsión															
G @ 0 °C, dyn/cm ² X 10 ⁷	6,73	12,8	12,4	20,1	16,6	12,8	10,4	4,80	4,62	6,40	5,93	9,29	9,29	10,1	9,54
G @ 60 °C, dyn/cm ² X 10 ⁷	3,00	5,13	5,15	8,73	2,67	5,10	1,93	2,44	0,82	2,42	1,13	1,88	1,88	4,18	1,76
Propiedades dinámicas @ 0,15 % de tensión, 10Hz, modo de torsión															
G'' @ 0 °C, dyn/cm ² X 10 ⁷	1,46	2,44	2,43	3,39	7,06	2,47	4,05	0,98	2,00	1,27	2,17	3,64	3,64	2,07	3,72
G'' @ 60 °C, dyn/cm ² X 10 ⁶	2,93	5,23	4,47	8,35	5,33	5,79	3,21	2,14	1,27	2,34	1,23	3,08	3,08	4,62	2,72
Tan delta @ 0 °C	0,216	0,191	0,196	0,168	0,161	0,192	0,185	0,205	0,177	0,199	0,191	0,202	0,202	0,205	0,184
Tan delta @ 60 °C	0,098	0,102	0,087	0,096	0,075	0,114	0,079	0,088	0,064	0,097	0,057	0,085	0,085	0,110	0,073
Proporción, 0 °C / 60 °C	2,22	1,88	2,26	1,75	2,15	1,68	2,34	2,33	2,77	2,05	3,35	2,39	2,39	1,86	2,52

Silano	I*	J*	K*	K*	L*	L*	M*	M*	N*	N*	O*	O*	D*	Q*
Adición de S			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Cantidad	9,1	6,7	5,96	5,96	7,08	7,08	5,54	5,54	8,19	8,19	9,31	9,31	8,14	8,46
Viscosidad de Mooney @ 100 °C														
ML1+4	55	69	73	-	63	-	71	-	65-	65-	54	-	52	63
Prevulcanización de Mooney @ 135 °C														
MSI+, t ₃ , minutos	11,5	2,5	4,6	4,3	4,5	4,6	4,7	4,9	9,4	9,4	11,5	11,2	8,9	9,5
MSI+, t ₁₆ , minutos	13,5	3,5	5,6	5,6	5,3	5,6	5,8	6,1	12,6	11,9	13,2	13,3	10,7	11,3
ODR @ 149 °C, 1° son, temporizador a 30 minutos														
M _L , dN-m	6,2	8,8	9,5	9,0	6,8	7,7	9,4	9,3	8,6	8,5	6,7	6,6	7,0	6,8
M _H , dN-m	35,0	32,5	29,8	34,1	27,5	31,3	33,9	38,1	34,5	37,0	30,7	34,7	38,4	37,6
Lt, minutos	63	1,9	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0	2,9	5,3	4,8	5,6	5,9	4,8	5,5
t ₉₀ , minutos	11,3	17,0	16,8	15,3	11,3	9,5	13,5	11,8	12,0	11,9	10,3	10,9	10,5	10,0
Propiedades físicas curado t90 @ 149 °C														
Dureza, Shore A	62	61	61	65	56	58	66	65	61	63	57	58	67	66
Alargamiento, %	560	440	500	470	580	560	530	530	640	590	580	530	640	580
100 % de Módulo, kg/cm ²	19,0	19,0	19,0	20,4	14,8	17,6	21,1	22,5	17,6	21,1	15,5	18,3	21,1	22,5
200 % de Módulo, kg/cm ²	47,8	51,3	43,6	51,3	33,7	42,9	47,1	55,5	41,5	52,7	34,5	46,4	48,5	52,7
300 % de Módulo, kg/cm ²	107,5	109,0	84,4	105,5	69,6	91,4	87,9	105,5	80,9	100,5	71,7	92,8	86,5	94,2
Tracción, kg/cm ²	210,9	198,2	184,9	208,1	199,0	234,8	196,9	225,7	227,1	241,9	203,2	208,1	219,4	210,9
Abrasión DIN, mm ³	133	88	113	103	133	96	101	96	100	94	113	97	141	132
Termoformado @ 100 °C, 17,5 % de compresión, 99 KPa de carga estática, análisis de 25 min														
Delta T, °C	12,8	15,6	21,7	16,1	28,9	16,7	25,0	16,7	21,1	15,6	14,4	10,0	17,2	15,0
Conjunto permanente, %	7,9	10,8	13,7	8,7	23,2	11,2	17,3	9,2	16,8	12,6	11,0	7,5	12,7	10,8
Propiedades dinámicas @ 0,15 % de tensión, 10Hz, modo de torsión														
G ₀ @0 °C, dyn/cm ² x 10 ⁷	17,9	10,8	18,2	16,1	10,1	8,94	27,7	22,2	14,9	12,4	10,2	8,10	27,6	23,8
G ₀ @60 °C, dyn/cm ² x 10 ⁷	2,99	2,16	6,60	2,70	4,30	1,73	9,54	3,39	5,72	2,33	4,25	1,55	3,72	3,59
G ₀ '@0 °C, dyn/cm ² x 10 ⁷	6,38	3,92	3,27	5,86	2,12	3,65	4,33	7,79	2,93	4,85	2,06	2,80	10,8	9,04
G ₀ '@60 °C, dyn/cm ² x 10 ⁶	6,83	4,87	9,41	5,92	5,32	2,92	14,0	9,17	5,75	3,62	4,06	2,44	12,4	9,61
Tan delta @ 0 °C	0,167	0,201	0,180	0,167	0,210	0,193	0,156	0,153	0,197	0,187	0,202	0,192	0,135	0,151
Tan delta @ 60 °C	0,107	0,124	0,143	0,101	0,124	0,080	0,147	0,118	0,101	0,075	0,096	0,087	0,115	0,106
Proporción, 0 °C / 60 °C	1,56	1,67	1,26	1,65	1,69	2,41	1,06	1,30	1,95	2,49	2,10	2,21	1,18	1,42

* no de acuerdo con la invención

