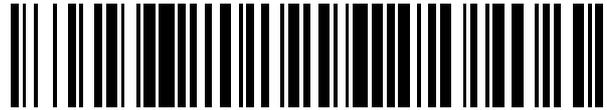


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 225**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/18** (2006.01)  
**C08G 77/04** (2006.01)  
**C08G 77/28** (2006.01)  
**C08G 77/08** (2006.01)  
**C08L 83/06** (2006.01)  
**C08L 83/08** (2006.01)  
**C08L 9/00** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2008 E 08009287 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 1995267**

54 Título: **Método para preparar silsesquioxanos modificados con alcoxi**

30 Prioridad:

**23.05.2007 US 752715**

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

**05.11.2015**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, KYOBASHI 1-CHOME  
CHUO-KU, TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**HERGENROTHER, WILLIAM L.;  
PAWLOW, JAMES H.;  
HOGAN, TERRENCE E. y  
HILTON, ASHLEY S.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 550 225 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

Método para preparar silsesquioxanos modificados con alcoxi

## Antecedentes de la invención

5 Puesto que la tendencia actual en la tecnología de fabricación de neumáticos continúa hacia el uso de cargas de sílice mayores en compuestos de caucho, existe un reto para contener los niveles de compuestos orgánicos volátiles (VOC) liberados de forma ecológica, especialmente alcohol, durante la formación de compuestos, procesado, curado y almacenaje de cauchos reforzados con sílice.

10 En US-2006/217473 A1 los inventores describen la preparación de compuestos de silsesquioxano modificado con alcoxi (AMS) y compuestos de silsesquioxano modificado con co-alcoxi (co-AMS) que generan menos alcohol que los agentes de acoplamiento de sílice que contienen alcoxilano y/o de dispersión de sílice convencionales usados en la fabricación de compuestos de caucho. Además de las condiciones medioambientales mejoradas en la planta, la cantidad disminuida de alcohol producido cuando se usan los compuestos de AMS y co-AMS da como resultado compuestos de caucho vulcanizado que tienen una o más propiedades mejoradas, tales como refuerzo de caucho mejorado, interacción polímero-carga mejorada y viscosidad de compuesto inferior, proporcionando neumáticos que tienen tracción sobre agua y nieve mejorada, menor resistencia a la rodadura, rebote aumentado e histéresis disminuida.

20 En la solicitud de patente mencionada anteriormente, los inventores describen compuestos de AMS y co-AMS que pueden prepararse sometiendo uno o más trialcóxidos de silicio o triclorosilanos a hidrólisis y condensación en una solución de alcohol acuosa en presencia de un catalizador de hidrólisis y condensación, tal como un ácido fuerte (*por ejemplo*, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico), una base fuerte (*por ejemplo*, hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de litio), un ácido orgánico fuerte, y una base orgánica fuerte (*por ejemplo*, guanidinas o bases de amina impedida). El producto de AMS o co-AMS puede retirarse de la mezcla de reacción, tal como por separación de fases, filtración y/o extracción con agua y un disolvente orgánico. Después, el producto puede secarse para retirar sustancialmente cualquier cantidad de disolvente orgánico y agua restante en la mezcla de reacción.

25 Entre la técnica anterior, US-3.816.493-A desvela un proceso para preparar aceites de organopolisiloxano usando catalizadores sólidos. Entre la técnica anterior adicional, JP-2000-086766-A *Índice mundial de patentes* 2000-03-28 [base de datos en línea], Derwent Publications, Ltd., N.º de acceso 2000-298587 (resumen) desvela un proceso para preparar polisiloxanos cíclicos que contienen Si-H usando un catalizador sólido. Además, Chakrabarti A. "Cationic ion exchange resins as catalyst" *Reactive Polymers* 1993, Vol. 20, N.º. 1-2, 1-45 proporciona una revisión sobre el uso de resinas iónicas de intercambio catiónico como catalizadores. Entre la técnica anterior, el uso de resinas de intercambio iónico se desvela en "DOWEX Ion Exchange Resins - Fundamentals of Ion Exchange" Guía del producto [en línea]. Dow Corporation, julio de 2000 [recuperado el 21/10/2010]. Recuperado de Internet: <URL: [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\\_0032/0901b803800326ca.pdf?Filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01837.pdf&fromPage=GetDoc](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0032/0901b803800326ca.pdf?Filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01837.pdf&fromPage=GetDoc)>.

35 Cuando se usa un ácido líquido fuerte, ácido orgánico o base orgánica como el catalizador de condensación e hidrólisis, el sobrante del catalizador líquido en el producto de AMS o co-AMS precipitado puede requerir un tratamiento especial para su retirada. Por tanto, en este documento se presenta un método alternativo para preparar productos de AMS o co-AMS.

## Sumario de la invención

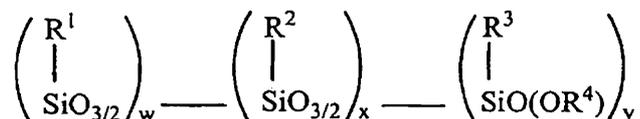
40 Se ha descubierto inesperadamente que los catalizadores sólidos de condensación e hidrólisis de resina de intercambio catiónico fuerte, tales como los usados para cromatografía de intercambio iónico catiónico en, por ejemplo, la industria del petróleo, pueden emplearse como catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte en la producción de los compuestos de AMS y/o co-AMS cuando se desea un ácido fuerte como catalizador. El uso de tales catalizadores de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte en este sistema de reacción es ventajoso puesto que permanecen en forma de sólidos a lo largo de la reacción, permitiendo la separación simplificada del catalizador de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte sólido de los productos de AMS o co-AMS solubles, dando como resultado la recuperación total o prácticamente total de los productos de AMS o co-AMS sin sobrante de ácido, así como una recuperación total virtual del catalizador de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte sólido para reciclado.

50 En particular, se presenta un método para preparar silsesquioxanos modificados con alcoxi o silsesquioxanosina modificada con co-alcoxi de acuerdo con la reivindicación 1. Los productos resultantes consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxililo reactivo, y están esencialmente libres de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada. Además, los productos resultantes están libres de catalizador de ácido residual. El método puede comprender además la etapa de recuperar el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte de la mezcla de reacción para reciclar dicho catalizador.

Es un rasgo característico del método de acuerdo con la invención que el silsesquioxano modificado con alcoxi esté libre de catalizador de ácido residual.

### Descripción detallada de la invención

5 Se presenta un método para preparar un silsesquioxano modificado con alcoxi que comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen la fórmula



y mezclas de los mismos, en la que w, x e y representan fracciones molares, y no son iguales a cero, w o x, pero no ambos, pueden ser cero, y  $w + x + y = 1,00$ , comprendiendo el método las etapas de:

10 (a) combinar en forma de una mezcla de reacción: (i) agua, (ii) un disolvente prótico polar o aprótico polar para el agua, (iii) un catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte, y (iv) un R-trialcoxisilano,

15 en el que R comprende un grupo enlazado al átomo de silicio y se selecciona independientemente del grupo que consiste en  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , en el que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en (i) H o un grupo alquilo que tiene de uno a 20 átomos de carbono, (ii) grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, (iii) grupos alquilarilo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono, y (iv)  $R^5X$ , en el que X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, SH,  $S_aR^6$ ,  $NR^6_2$ ,  $OR^6$ ,  $CO_2H$ ,  $SCOR^6$ ,  $CO_2R^6$ , OH, olefinas, grupos amino y grupos vinilo, en el que  $a = 2$  a 8,  $R^5$  se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilenos que tienen de uno a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilenos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y  $R^4$  y  $R^6$  se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y grupos alquilarilo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono;

(b) permitir reaccionar la mezcla de reacción de 0,5 horas a 200 horas para formar silsesquioxanos modificados con alcoxi; y

(c) recuperar los silsesquioxanos modificados con alcoxi de la mezcla de reacción;

25 en el que la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando se trata por hidrólisis ácida total, y

en el que el silsesquioxano modificado con alcoxi está libre de catalizador de ácido residual;

y en el que la etapa (a) comprende la subetapa de lavar el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte con agua y un disolvente para el agua, para retirar el ácido libre antes de la adición del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte a la mezcla de reacción.

30 Cuando se producen de acuerdo con el método, los silsesquioxanos modificados con alcoxi recuperados consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y están libres de organosilsesquioxanos poliédricos de estructura de jaula cerrada. Además, los silsesquioxanos recuperados están libres de catalizador de ácido residual.

35 En general, el o los compuestos de AMS o co-AMS pueden prepararse sometiendo uno o más trialcoxisilanos a hidrólisis y condensación en una solución de alcohol acuosa en presencia de un catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte. La reacción se continúa durante un periodo de tiempo suficiente para la conversión total sustancial de el o los trialcoxisilanos en los compuestos de AMS o co-AMS. Como se describe más adelante, se ha descubierto que puede controlarse la tasa de conversión de los reactivos en el producto final mediante la concentración de los reactivos (trialcoxisilano(s), ácido y agua), así como la tasa del o los trialcoxisilanos en el agua. En particular, cuanto mayor es la concentración de los reactivos, menor es el tiempo de reacción.

40 De acuerdo con la invención, el disolvente estable frente a ácidos para el agua puede ser cualquier disolvente prótico polar o aprótico polar incluyendo cualquier alcohol, tal como etanol, metanol, butanol, n-propanol o isopropanol, y mezclas de estos. Más adecuadamente, el alcohol se selecciona de etanol, metanol, y mezclas de estos. El uso de alcohol permite adiciones adicionales de agua y trialcoxisilanos para proporcionar una reacción continua. La etapa de recuperación de AMS o co-AMS de la mezcla de reacción puede comprender separar la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio

5 catiónico fuerte añadiendo a la mezcla de reacción agua y un disolvente no polar para los silsesquioxanos y permitiendo la separación de fases del agua/alcohol y el disolvente no polar. Por ejemplo, es adecuado añadir agua a la mezcla de reacción con el disolvente no polar, antes de la separación de fases, para diluir el disolvente y permitir que entre en la fase de agua cualquier alcohol que pueda ser soluble en el disolvente. Cualquier silsesquioxano remanente en la mezcla de reacción puede extraerse de nuevo con agua y el disolvente no polar.

10 La recuperación de la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi de la fase de disolvente no polar puede conseguirse mediante cualquier método conocido, tal como decantación de la fase no polar que contiene el producto de AMS o co-AMS, seguido de, por ejemplo, secado en un horno de vacío caliente, para retirar el disolvente y cualquier cantidad de agua que pueda estar presente. El producto de AMS o co-AMS resultante es un líquido o un sólido, adecuadamente un líquido altamente viscoso y, más adecuadamente, un líquido ligeramente viscoso, sustancialmente libre de humedad, libre de alcohol y de catalizador de ácido residual. El catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte puede recuperarse fácilmente de la mezcla de reacción en forma de un precipitado en la fase de agua/alcohol, tal como por filtración, proporcionando su reutilización en reacciones posteriores.

15 Cualquier disolvente no polar para el producto de AMS o co-AMS puede usarse para eluir el producto del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte. Los disolventes no polares adecuados incluyen hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, y mezclas de estos.

20 También de acuerdo con la invención, puede usarse un disolvente aprótico polar para el agua en lugar del disolvente prótico polar. Los disolventes apróticos polares adecuados incluyen tetrahidrofurano (THF), 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, acetona, acetonitrilo, éter dietílico, acetato de etilo, y mezclas de estos. Tales disolventes también son disolventes para los productos de AMS y co-AMS de la reacción. Por tanto, no es necesario añadir un disolvente no polar para los productos, para separar los productos del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte. Aunque se reconoce que la acetona, acetato de etilo y THF pueden reaccionar muy lentamente con el catalizador de ácido en determinadas condiciones, ninguna reacción significativa de este tipo tiene lugar en las condiciones de tiempo, temperatura y concentración del ácido empleadas en el catalizador de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte de los métodos de la invención.

25 El uso del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte es particularmente eficaz. Debido a la solubilidad de los productos de AMS o co-AMS en el disolvente aprótico polar, pueden minimizarse los grupos alcoxisiloxano residuales prolongando el tiempo de reacción para permitir hidrólisis y condensación adicionales. El método transcurre como en las etapas (a) a (c) anteriores. La recuperación de la mezcla de productos de AMS o co-AMS puede conseguirse mediante un método conocido, tal como decantación de la fase aprótica polar que contiene el producto de AMS o co-AMS, seguido de secado, por ejemplo, en un horno de vacío caliente, para retirar el disolvente y cualquier cantidad de agua que pueda estar presente. De nuevo, el producto resultante es un líquido o un sólido, adecuadamente un líquido altamente viscoso y, más adecuadamente, un líquido ligeramente viscoso, sustancialmente libre de humedad, libre de alcohol y de catalizador de ácido residual. El catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte puede recuperarse fácilmente de la mezcla de reacción en forma de un precipitado, tal como por filtración, proporcionando su reutilización en reacciones posteriores.

30 En el mercado están disponibles catalizadores de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte adecuados para su uso en la preparación de productos de AMS o co-AMS e incluyen resinas iónicas de intercambio catiónico fuerte que tienen grupos de ácido sulfónico unidos a una matriz polimérica insoluble. Estas resinas sólidas contienen un contraión de  $H^+$  que es un intercambiador catiónico fuerte debido a su muy bajo pKa ( $<1,0$ ). Como un ejemplo, tales resinas de intercambio iónico catiónico pueden prepararse sulfonando (mediante tratamiento con ácido sulfúrico) un poliestireno que se ha reticulado con un 1 por ciento a un 8 por ciento de divinilbenceno. Los ejemplos de resinas de intercambio catiónico fuertes disponibles en el mercado incluyen la forma iónica  $H^+$  de Amberlite IR-120, Amberlyst A-15, Purolite C-100, y cualquiera de las resinas de la serie Dowex® 50WX. Tales resinas son típicamente perlas de gel que tienen tamaños de partícula de malla 400 a malla 50 (de 37  $\mu m$  a 297  $\mu m$ ). El tamaño de partícula no es crucial en los métodos de la invención. Se han descrito otros tipos de soportes sólidos para los iones catiónicos fuertes, tal como tiras de polímero o membranas de polímero. Tales formas alternativas están dentro del alcance de la invención, según se reivindica.

35 Adecuadamente, los catalizadores sólidos de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte están en una forma física que, después de que se extraigan los productos de AMS o co-AMS, precipitará (o sedimentará) en el fondo de la cámara de reacción por separación simple de la mezcla de reacción, tal como por filtración.

40 Se ha observado que las nuevas resinas contienen habitualmente ácido sulfúrico libre que está presente del procedimiento de sulfonación. Este ácido libre puede provocar una alta viscosidad del producto de AMS o co-AMS formado en la reacción de hidrólisis y condensación. Por tanto, de acuerdo con la invención, este ácido libre se retira lavando con agua y un disolvente para el agua. Usando un disolvente para el agua además del agua de lavado, se ha descubierto que hay menos agua residual retenida por la resina.

Como se describe adicionalmente más adelante, se ha observado que una cantidad catalítica del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte usado en la reacción puede ser tan poca como de 1% a 50%, adecuadamente de 5% a 40%, de la cantidad molar del ácido y el trialcoxisilano usada en la preparación.

5 La temperatura a la que tiene lugar la reacción no es crítica, excepto que debe ser inferior al punto de ebullición del disolvente. Por ejemplo, pueden obtenerse composiciones casi idénticas de producto de AMS o co-AMS desde temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) a de 60 °C a 100 °C. La mejora esperada de velocidad de reacción puede conseguirse según se aumenta la temperatura. El producto de AMS o co-AMS puede observarse como un residuo turbio que, si se desea, puede retirarse progresivamente de la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo hasta que haya una conversión sustancialmente total de los reactivos en el producto de AMS o  
10 co-AMS. Además, durante la reacción, pueden añadirse cantidades adicionales de los reactivos de trialcoxisilano, con agua, para producir de forma continua el producto.

Si se usa un disolvente prótico polar para el agua, tal como alcohol, la formación del AMS o co-AMS puede observarse inicialmente como una solución turbia cuyas fases se separan a medida que pasa el tiempo. Si se usa un disolvente aprótico polar, tal como tetrahidrofurano (THF), el AMS o co-AMS en el disolvente es esencialmente  
15 transparente. La fase que contiene los productos, si se desea, puede retirarse constantemente de la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo hasta que haya una conversión sustancialmente total en los productos de AMS o co-AMS. Además, durante la reacción, pueden añadirse cantidades adicionales de los reactivos de trialcoxisilano, con agua, para producir de forma continua el producto.

El periodo de tiempo para la conversión total de los reactivos en los productos de AMS o co-AMS depende de la concentración original de los reactivos, la solubilidad del AMS o co-AMS en el disolvente y la adición opcional de reactivos y/o el calor aplicado durante el proceso. Sin embargo, si no se usan reactivos adicionales, el tiempo puede variar de 0,5 horas a 200 horas, a menudo de 0,75 horas a 120 horas, o de una hora a 72 horas. El tiempo para la conversión total se define como el tiempo transcurrido hasta que no puede retirarse más producto por separación de fases y no puede extraerse más producto de la mezcla de reacción con agua y disolvente orgánico, como se ha descrito anteriormente.

25 Los reactivos de alquiltrialcoxisilano ejemplares en la preparación de los productos de AMS pueden incluir octiltriétoxosilano, octiltrimetoxisilano, ciclohexiltriétoxosilano, isobutiltriétoxosilano, etiltrimetoxisilano, ciclohexiltributoxisilano, metiltriétoxosilano, propiltriétoxosilano, hexiltriétoxosilano, heptiltriétoxosilano, noniltriétoxosilano, deciltriétoxosilano, 3-cloropropiltriétoxosilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, n-dodeciltrialcoxisilano, octadeciltriétoxosilano, metiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, heptiltrimetoxisilano, noniltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, 2-etilhexiltriétoxosilano y mezclas de los mismos.  
30

Pueden obtenerse compuestos de co-AMS haciendo co-reaccionar cualquier número de trialcoxisilanos, tales como alquiltriétoxosilano y/o alquiltrimetoxisilanos, por hidrólisis y condensación con uno o más de otros trialcoxisilanos que pueden proporcionar uno o más grupos funcionales ( $R^5X$ , como se ha definido anteriormente) en el compuesto de AMS. Como un ejemplo, para su uso en compuestos de caucho, puede ser deseable producir un compuesto de co-AMS que contenga un átomo de azufre que pueda unirse a un elastómero. Por tanto, un compuesto de co-AMS adecuado puede fabricarse mediante la co-hidrólisis y co-condensación de un alquiltrialcoxisilano con, por ejemplo, un mercaptoalquiltrialcoxisilano para introducir una funcionalidad mercaptoalquilo, o con un mercaptoalquiltrialcoxisilano bloqueado para introducir una funcionalidad mercaptoalquilo bloqueada. Los ejemplos de trialcoxisilanos que contienen azufre adecuados incluyen mercapto-  
35 alquiltrialcoxisilanos mercapto alquiltrialcoxisilanos bloqueados, 3-tioacilpropiltrialcoxi-silano, 3-tiooctanoilpropiltrialcoxisilano, un trialcoxisilano que contiene una cadena de 2 a 8 átomos de azufre, y mezclas de estos.  
40

En la presente descripción, el uso de la expresión "mercaptoalquiltrialcoxisilano bloqueado" se define como un agente de acoplamiento de sílice de mercaptosilano que comprende un resto bloqueante que bloquea la parte mercapto de la molécula (es decir, el átomo de hidrógeno del mercapto está reemplazado por otro grupo, denominado en lo sucesivo en el presente documento "grupo bloqueante") mientras que no afecta al resto de mercaptosilano reactivo frente a sílice. Los mercaptosilanos bloqueados adecuados pueden incluir aquellos descritos en US-6.127.468; US-6.204.339; US-6.528.673; US-6.635.700; US-6.649.684 y US-6.683.135. Para los propósitos de la presente divulgación, el "resto de mercaptosilano" reactivo frente a sílice se define como el peso molecular equivalente al peso molecular de 3-mercaptopropiltriétoxosilano. Puede añadirse un agente desbloqueante durante o después de la formación de compuestos de caucho (por ejemplo, más adelante en el proceso de fabricación, tal como durante el curado), después de que se haya producido la reacción sílice - silano, para permitir que el átomo de azufre del mercaptosilano se enlace rápidamente con el caucho. El agente desbloqueante puede añadirse en cualquier momento durante el proceso de formación de compuestos en forma de un solo componente durante cualquier etapa de mezclado en la que se desee el desbloqueo. Los ejemplos de agentes desbloqueantes son bien conocidos para los expertos en la materia.  
45  
50

55 Los productos de AMS o co-AMS resultantes de la reacción de hidrólisis y condensación catalizada pueden observarse en forma de una multitud de picos cuando se mide, por ejemplo, por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) o resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  (RMN). Los oligómeros comprenden una mezcla de disposiciones lineales, ramificadas y/o isoméricas de la modificación de alcoxi. La colección de productos se denomina silsesquioxanos

5 modificados con alcoxi y/o silsesquioxanos modificados con co-alcoxi. Por ejemplo, estos silsesquioxanos modificados con alcoxi pueden incluir silsesquioxanos modificados con octil alcoxi, silsesquioxanos modificados con fenil alcoxi, silsesquioxanos modificados con 3-mercaptopropil alcoxi, silsesquioxanos modificados con 3-tioacilpropil alcoxi, y mezclas de cualquiera de estos. Por tanto, el o los silsesquioxanos modificados con alcoxi pueden comprender silsesquioxanos modificados con alquilalcoxi o silsesquioxanos modificados con alquil-co-mercapto alcoxi.

Como ejemplos de trialcoxisilanos que pueden usarse en los métodos de la presente invención, en la Tabla 1 se ilustran los pesos fórmula del silano original y el silsesquioxano perfecto que se esperaría que se formara a partir de la reacción de hidrólisis total.

Tabla 1

R-Silano	Si-X <sub>3</sub>	R-SiX <sub>3</sub> (g/mol)	R-SiO <sub>3/2</sub> (g/mol)
octilo	trietoxi	276,5	165,31
3-mercaptopropilo	trimetoxi	196,3	127,23
3-tiooctanoilpropilo	Trietoxi <sup>a</sup>	364,6	253,44
fenilo	trietoxi	198,3	129,17

10 <sup>a</sup> NXT™ (un mercaptano bloqueado de Crompton, Greenwich CT)

Estos valores pueden usarse junto con las fracciones molares de los silanos cargados para determinar el rendimiento teórico aproximado para un AMS o co-AMS deseado, cuando se usa el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte en la reacción de hidrólisis y condensación.

15 La Tabla 2 ilustra un ejemplo de procesos cinéticos que incluyen proporciones molares de los diversos ingredientes que pueden usarse para producir los productos de AMS o co-AMS.

Tabla 2

Proceso N.º	Disolvente	OTES mol/l	HCl protones mol/l	Agua mol/l
<b>A</b>	EtOH	0,79	0,77	13,62
<b>B</b>	EtOH	0,40	0,40	13,99
<b>C</b>	EtOH	0,40	0,40	6,41
<b>D</b>	MeOH	0,40	0,40	6,39
<b>E</b>	EtOH	0,40	0,80	3,72
<b>F</b>	EtOH	0,80	0,40	7,00

20 Por ejemplo, los procesos A-D usan proporciones molares esencialmente equivalentes de OTES y ácido; mientras que el proceso E usa una cantidad molar 2X de ácido y el proceso F usa una cantidad molar 0,5X de ácido. En comparación con los procesos A y B, los procesos C y D usan aproximadamente la mitad de la cantidad molar de agua; el proceso E usa aproximadamente un cuarto de la cantidad molar de agua con una cantidad molar 2X de ácido; y el proceso F usa aproximadamente la mitad de la cantidad molar de agua, pero la cantidad molar de OTES se dobla. Se observó que había un aumento constante en la cantidad de AMS formada en moles/l según aumentaban las concentraciones de OTES, HCl y agua (proceso A, datos no mostrados). Además, la velocidad de reacción para los niveles intermedio y alto de agua (procesos B, C y D) fue aproximadamente la misma para una proporción molar de 0,40 mol/l de OTES. El intercambio de etanol con metanol mostró aproximadamente un aumento dos veces superior en la velocidad inicial de

formación de producto. La reducción de agua a 3,7 mol/l (proceso E), incluso con una duplicación del HCl redujo la velocidad a aproximadamente la mitad, en comparación con el proceso D (datos no mostrados).

5 Extrapolando desde estos procesos preliminares que emplean HCl como el ácido fuerte, puede verse que una cantidad catalítica molar de los protones presentes en el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte usado en las reacciones de acuerdo con los métodos de la presente invención puede ser adecuadamente tan pequeña como de 1% a 50% y, más adecuadamente, de 5% a 40% de la cantidad molar del trialcoxilano usado en la preparación. Dentro de los límites de la utilidad, virtualmente no existen ni limitaciones inferiores ni superiores en las concentraciones molares de los reactivos.

10 Una característica de cada uno de los productos de AMS o co-AMS producidos es la presencia de un grupo alcoxililo reactivo "y" unido a uno o más grupos silsesquioxano modificado con alcoxi "w" y/o "x". En un compuesto de AMS, w o x, pero no ambos, pueden ser cero. En un co-AMS, w y x no son cero. La fracción molar de los uno o más grupos de w o x se calcula como la fracción molar de w o x dividida entre la suma de las fracciones molares w + x. Adecuadamente, las proporciones molares de la fracción molar de w (o la proporción de la fracción molar de x) con respecto a la suma de la fracción de w + x puede variar de 0,01 a 0,5. Las fracciones molares de x, y, y z también pueden medirse a través de las fracciones molares de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> si la abundancia relativa de dichos grupos puede medirse. La suma de las fracciones molares w, x e y siempre es igual a uno, e y **no** es cero.

Las fracciones en peso individuales de w, x e y pueden calcularse a partir de la fracción molar de sus pesos fórmula respectivos (FW) cada una de las veces dividido entre la suma de las fracciones en peso w, x e y individualmente. Por ejemplo, el porcentaje en peso de x (W%(x)) se calcula como

$$20 \quad W\%(x) = \frac{x(FW_x)}{x(FW_x) + w(FW_w) + y(FW_y)} \times 100$$

El porcentaje en peso de alcohol (HOR<sup>4</sup>) puede calcularse mediante la fórmula

$$W\%(HOR^4) = \frac{3(FW_{HOR^4})}{x(FW_x) + w(FW_w) + y(FW_y)} \times 100$$

25 Los silsesquioxanos modificados con alcoxi preparados usando estos métodos consisten esencialmente en estructuras "abiertas" que tienen el grupo alcoxililo reactivo y están esencialmente libres de estructuras de organosilsesquioxanos poliédricos (POSS) puros de estructura de jaula cerrada que son conocidos por su uso como cargas de nanopartículas en diversos compuestos. Por ejemplo, un análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) del contenido de <sup>29</sup>Si de una mezcla de oligómeros ejemplar, como se ilustra en la solicitud de patente mencionada anteriormente, muestra un amplio intervalo (en partes por millón, ppm) de -47 ppm a -71 ppm. En comparación, los análisis de RMN del contenido de <sup>29</sup>Si de una estructura de POSS puro de estructura de jaula cerrada muestran un pico definitivo a -68 ppm. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que el método de preparación de los productos de AMS y co-AMS, como se ha descrito anteriormente y como se describe en la solicitud de patente mencionada anteriormente, descarta o minimiza la formación de estructuras de POSS puro debido a la infinidad de diferentes uniones geométricas que genera la condensación rápida de un trialcoxilano. También pueden determinarse los espectros de RMN para la cantidad de <sup>1</sup>H y/o <sup>13</sup>C en los productos, pero estos espectros diferirán, dependiendo de los diversos grupos R unidos a las estructuras, y no se ilustran en el presente documento.

35 Otra característica importante de cada uno de los productos de AMS o co-AMS producidos es que el grupo alcoxililo reactivo está presente a un nivel tan bajo que únicamente puede liberarse una pequeña cantidad de alcohol por hidrólisis del producto. Es decir, el grupo alcoxililo genera únicamente de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando el producto se trata por hidrólisis ácida sustancialmente total. Adecuadamente, la cantidad de alcohol generada es de 0,5% a 8% en peso y, más adecuadamente, la cantidad de alcohol generada es de 1% a 6% en peso.

La cantidad de grupos alcoxililo reactivos residuales en cada uno de los productos de AMS o co-AMS finales puede medirse mediante la cantidad de alcohol recuperable del producto, de acuerdo con el método publicado en Rubber Chemistry & Technology 75, 215 (2002)

45 En resumen, una muestra del producto se trata por hidrólisis ácida total usando un reactivo de hidrólisis de siloxano (ácido toluenosulfónico 0,2 N/agua 0,24 N/n-butanol al 15%/tolueno al 85%). Este reactivo reacciona cuantitativamente con etoxisilano (EtOSi) o metoxisilano (MeOSi) residual, liberando una cantidad sustancialmente total de etanol o metanol que después se mide mediante una técnica cromatográfica de espacio en cabeza/gases, y se expresa como el porcentaje en peso en la muestra.

Por tanto, el o los productos de AMS o co-AMS producidos son muy adecuados para su uso en composiciones de caucho en las que se emplea sílice como carga de refuerzo. En particular, el o los grupos de alcoxisilano reactivos unidos a los productos de AMS o co-AMS pueden participar en la reacción alcoxisilano-sílice y pueden mejorar la dispersión de sílice en el caucho. Por tanto, el o los productos de AMS o co-AMS preparados por un método de acuerdo con la invención pueden usarse para formar un compuesto de caucho vulcanizable que comprende (a) un elastómero; (b) una carga de refuerzo que comprende sílice o una mezcla de los mismos con negro de carbono; (c) un adyuvante de dispersión de sílice que comprende un caucho de silsesquioxano modificado con alcoxi mejorado obtenido por el método de acuerdo con la invención, en el que el silsesquioxano modificado con alcoxi está sustancialmente libre de catalizador de ácido residual; y (d) un agente de curado. De acuerdo con la divulgación de la solicitud de patente mencionada anteriormente, pueden incluirse otros aditivos en el compuesto de caucho vulcanizable.

Como se ha descrito anteriormente, la reacción alcoxisilano-sílice produce alcohol en forma de un subproducto cuando se usan alquiltrialcoxisilanos y/o grupos poliméricos terminados en alcoxisilano para la dispersión de sílice en compuestos de caucho. Normalmente, el trialcoxisilano empleado es un trietoxisilano o un trimetoxisilano, y el alcohol generado es etanol o metanol, respectivamente. Debido a estas emisiones de alcohol añadidas a las emisiones de VOC generadas en el procesamiento de los otros componentes del neumático de caucho, la cantidad de sílice de refuerzo y la cantidad concomitante de trialcoxisilano empleadas están regidas y limitadas por regulaciones medioambientales gubernamentales.

La cantidad limitada de alcohol que está disponible en el o los productos de AMS o co-AMS hace a estos compuestos muy útiles en compuestos de caucho debido a que tienen el potencial para reducir significativamente el nivel los VOC potenciales emitidos en forma de alcohol durante la formación de compuestos y procesamiento adicional. Además, la cantidad limitada de grupos alcoxisilano sin reaccionar disponibles durante y después del mezclado, limita seriamente el grado de formación de ampollas en los compuestos de caucho vulcanizado y los neumáticos fabricados a partir de los mismos. El uso de los productos preparados de acuerdo con el método de la invención también permite un aumento significativo en la cantidad de sílice usada para el refuerzo.

El uso de los productos de AMS y/o co-AMS, incluyendo los productos mejorados preparados por un método de acuerdo con la invención, en compuestos de caucho no solo minimiza las emisiones de alcohol durante la formación de compuestos y el procesamiento adicional del caucho, sino que estos productos también funcionan bien como agentes dispersantes de sílice, proporcionando propiedades físicas mejoradas a los surtidos que contienen los compuestos.

Los compuestos de caucho vulcanizado que contienen los compuestos de AMS y/o co-AMS mejorados preparados por un método de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse para formar productos, tales como correas de transmisión y bandas de rodadura para neumáticos. La composición también puede usarse para formar otros componentes de neumático elastoméricos, tales como capas de refuerzo de la banda de rodadura, flancos, recubrimientos de goma de refuerzo del cuerpo, refuerzos del talón, ápice, tira de fijación del talón, inserto de flanco, recubrimiento del alambre y forros.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran métodos de preparación de silsesquioxanos representativos modificados con alcoxi que emplean una resina sólida de intercambio catiónico fuerte como catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte.

#### Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia)

Preparación de silsesquioxano modificado con n-octil alcoxi (Octil-AMS-) usando resina Dowex 50WX2-200

En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se añadieron 9,23 gramos (44,3 mmol de H<sup>+</sup>) de Dowex 50WX2-200 seco (una resina de poliestireno de intercambio catiónico fuerte reticulada con 2% de divinilbenceno y que tiene ácido sulfónico como grupo funcional, partículas de malla 200), 238 ml de etanol absoluto y 27,95 gramos (1,613 mol) de agua destilada. Cuando la resina se dispersó uniformemente, se añadieron 41,36 gramos (150 mmol) de octiltrietoxisilano (OTES). La proporción molar del silano con respecto al H<sup>+</sup> de la resina fue aproximadamente 30:1. Después de agitar durante 17 horas, el AMS producido recubrió la resina en forma de una fase inferior. La adición de 260 ml de ciclohexano y 260 ml de agua dio el AMS en la fase superior y la resina como un precipitado en la fase acuosa inferior. La recuperación de la resina por filtración y secado produjo 6,91 gramos (75% de la cantidad original). El AMS se recuperó en forma de un material con alta viscosidad mediante evaporación del disolvente para producir 24,56 gramos (98% del rendimiento teórico, RT).

#### Ejemplo 2 (Ejemplo de referencia)

Preparación de octil-AMS usando resina Dowex 50WX2-200 recuperada

5 Se repitió el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 1, excepto porque se usaron 6,91 gramos (33,2 mmol de H<sup>+</sup>) de Dowex-50WX2-200 recuperado (del Ejemplo 1) en 160 ml de etanol absoluto, 21,14 gramos (1,22 mol) de agua y 28,24 gramos (102 mmol) de OTES. La resina en la mezcla de reacción inicial se comprimió en 3 horas a menos de 50% del volumen dispersado original según la formación de AMS recubriendo las partículas. Después de agitar durante 24 horas, se añadió ciclohexano y agua para aislar 17,46 gramos (103,4% del RT) de un AMS menos viscoso.

### Ejemplo 3

Preparación de octil-AMS usando resina Dowex 50WX2-200 que se lavó previamente para retirar el exceso de ácido sulfónico libre

10 La resina Dowex se lavó dos veces con THF y agua para retirar el ácido sulfúrico libre que está presente en la nueva resina. Se pensó que este ácido libre era la causa de la alta viscosidad de AMS que se produjo en las preparaciones de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2. Por tanto, se dispersaron 15,39 gramos de la resina Dowex (que contenía 73,9 mmol de ácido sulfónico, según se midió por termoanálisis) en 150 ml de THF que contenían 15 ml de agua. La mezcla se agitó, se decantó y se lavó una segunda vez con THF y agua. Después, la mezcla se enjuagó una vez más con THF. La cantidad de ácido sulfónico y agua remanentes en la suspensión de catalizador se midió y se  
15 ajustaron en consecuencia las cargas posteriores de agua y THF en la mezcla de reacción para producir AMS.

La mezcla de reacción se procesó de acuerdo con el Ejemplo 1, con la resina Dowex lavada, 182 ml de THF, 24,65 gramos (1,77 mol) de agua y 41,2 gramos (149 mmol) de OTES. La mezcla se agitó durante 24 horas y se filtró para recuperar la resina (12,07 gramos). La evaporación del THF produjo 24,67 gramos de un AMS ligeramente viscoso deseado.

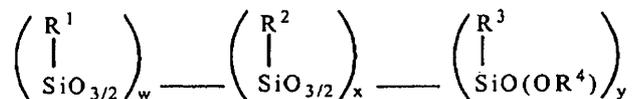
### 20 Ejemplo 4

Determinación del etanol latente en el AMS producido en el Ejemplo 3

25 Antes de separar el AMS de la solución de THF en el Ejemplo 3, se analizó el etanol de una muestra de la solución por cromatografía de gases de espacio en cabeza. El promedio de 8,30% de etanol medido en una hora de tiempo de reacción comparado de forma favorable con el 9,03% de cantidad teórica de etanol indicó que se produciría una reacción completa (se obtuvo el 92% del RT de etanol). El análisis del producto de AMS obtenido después de 24 horas de tiempo de reacción mostró 0,238% de etanol latente.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un silsesquioxano modificado con alcoxi que comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen la fórmula



5 y mezclas de los mismos, en donde w, x e y representan fracciones molares, y no son iguales a cero, w o x, pero no ambos, pueden ser cero, y  $w + x + y = 1,00$ ,

comprendiendo el método las etapas de:

(a) combinar en forma de una mezcla de reacción:

(i) agua,

10 (ii) un disolvente prótico polar o aprótico polar para el agua,

(iii) un catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte, y

(iv) un R-trialcoxisilano,

15 en donde R comprende un grupo enlazado al átomo de silicio y se selecciona independientemente del grupo que consiste en  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , en donde  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en (i) H o un grupo alquilo que tiene de uno a 20 átomos de carbono, (ii) grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, (iii) grupos alquilarilo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono, y (iv)  $R^5X$ , en donde X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, SH,  $SaR^6$ ,  $NR^6_2$ ,  $OR^6$ ,  $CO_2H$ ,  $SCOR^6$ ,  $CO_2R^6$ , OH, olefinas, grupos amino y grupos vinilo, en donde a = 2 a 8,  $R^5$  se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilenos que tienen de uno a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilenos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y  $R^4$  y  $R^6$  se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y grupos alquilarilo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono;

20 (b) permitir que la mezcla de reacción reaccione de 0,5 horas a 200 horas para formar los silsesquioxanos modificados con alcoxi; y

(c) recuperar los silsesquioxanos modificados con alcoxi de la mezcla de reacción,

25 en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando se trata por hidrólisis de ácidos total, y

30 en donde el silsesquioxano modificado con alcoxi está libre de catalizador de ácido residual; y en donde la etapa (a) comprende la subetapa de lavar el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte con agua y un disolvente para el agua para retirar el ácido libre antes de la adición del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte a la mezcla de reacción.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente para el agua comprende un disolvente prótico polar.

3. El método de la reivindicación 2, en donde el disolvente prótico polar comprende un alcohol.

4. El método de la reivindicación 3, en donde el alcohol se selecciona del grupo que consiste en etanol absoluto, metanol absoluto, y mezclas de los mismos.

35 5. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de recuperación (c) comprende además las subetapas: (1) separar la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi del catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte añadiendo a la mezcla de reacción agua y un disolvente no polar para los silsesquioxanos; (2) permitir la separación de fases del agua/alcohol y el disolvente no polar; y (3) recuperar la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi de la fase de disolvente no polar.

40 6. El método de la reivindicación 5, en donde el disolvente no polar se selecciona del grupo que consiste en hexano, ciclohexano, benceno, tolueno y mezclas de los mismos.

7. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de recuperación (c) comprende además la subetapa (4): recuperar el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte de la fase de agua/alcohol.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente para el agua comprende un disolvente aprótico polar.
- 5 9. El método de la reivindicación 8, en donde el disolvente aprótico polar comprende un disolvente de hidrocarburo para la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi.
10. El método de la reivindicación 8, en donde el disolvente aprótico polar se selecciona del grupo que consiste en tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, acetona, acetonitrilo, éter dietílico, acetato de etilo y mezclas de los mismos.
- 10 11. El método de la reivindicación 8, en donde la etapa de recuperación (c) comprende además las subetapas (5) de permitir la separación de fases de la fase de disolvente aprótico polar y el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte, y (6) recuperar la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi de la fase de disolvente aprótico polar.
- 15 12. El método de la reivindicación 11, en donde la etapa de recuperación (c) comprende además la subetapa (7) de recuperar el catalizador sólido de condensación e hidrólisis de intercambio catiónico fuerte de la etapa de separación de fases (5).
13. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de condensación e hidrólisis comprende una resina reticulada sólida de intercambio catiónico fuerte.
- 20 14. El método de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los trialcoxisilanos en la mezcla de reacción comprende un grupo que puede unirse a un elastómero.
15. El método de la reivindicación 14, en donde al menos uno de los trialcoxisilanos en la mezcla de reacción se selecciona del grupo que consiste en un mercaptoalquiltrialcoxisilano, un mercaptoalquiltrialcoxisilano bloqueado, un 3-tioacilpropiltrialcoxisilano, un 3-tiooctanoilpropiltrialcoxisilano, un trialcoxisilano que contiene una cadena de 2 a 8 átomos de azufre, y mezclas de los mismos.
- 25 16. El método de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los trialcoxisilanos en la mezcla de reacción comprende un alquiltrialcoxisilano.