

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 697**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2015** E **15161560 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016** EP **2944640**

54 Título: **Silanos con contenido en urea, procedimientos para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

15.05.2014 DE 102014209226

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

03.04.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**RÖBEN, CAREN;
MOSER, RALPH y
FORSTER, FRANK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 607 697 T3

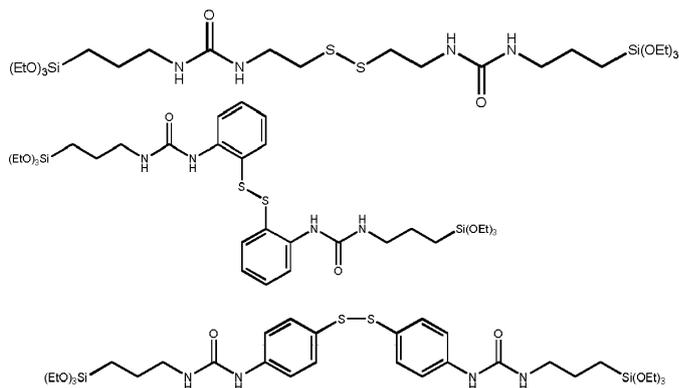
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

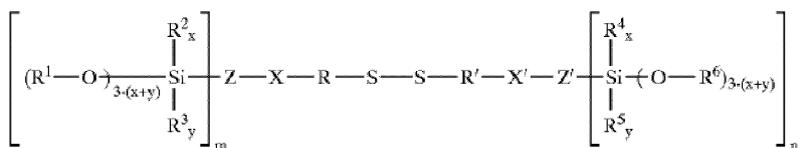
Silanos con contenido en urea, procedimientos para su preparación y su uso

La invención se refiere a silanos con contenido en urea, a procedimientos para su preparación así como a su uso.

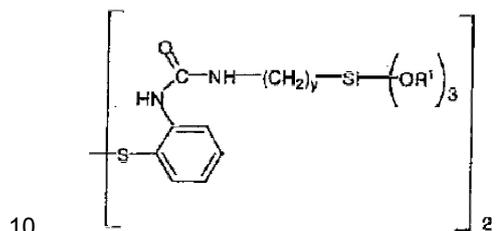
A partir de CAS 1184961-62-3, 442527-46-0 y 489553-03-0 se conocen compuestos de la fórmula



Además, a partir del documento US 20030191270 A1 se conocen silanos de la fórmula



A partir del documento JP 2002201312 A se conocen agentes modificadores del caucho de la fórmula

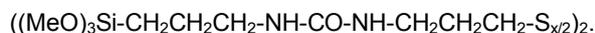
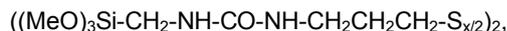
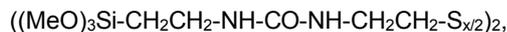
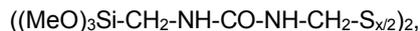


Además, a partir de J. Mat. Chem. 2009, 19, 4746-4752 se conocen nanopartículas de oro dentro de estructuras marco SH-funcionalizadas a base de ácidos silícicos mesoporosos y la preparación de silanos con contenido en urea. En el caso del procedimiento conocido se emplean disolventes orgánicos.

15 Los inconvenientes de los silanos de disulfuro con contenido en urea conocidos son el mal comportamiento de refuerzo y la elevada resistencia a la rodadura.

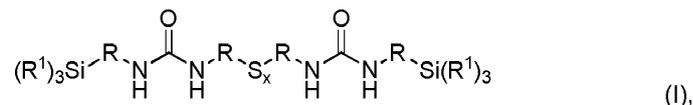
Misión de la presente invención es proporcionar silanos con contenido en urea que presenten, con respecto a los silanos con contenido en urea conocidos del estado de la técnica, un comportamiento de refuerzo mejorado y una resistencia a la rodadura en mezclas de caucho.

Objeto de la invención es un silano con contenido en urea de la fórmula I

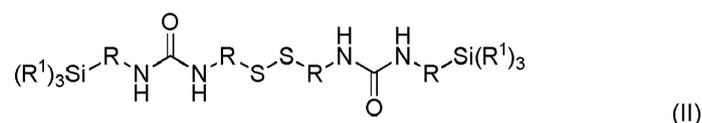


- 10 Particularmente preferido es el compuesto de la fórmula $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Otro objeto de la invención es un primer procedimiento para la preparación de los silanos con contenido en urea de acuerdo con la invención de la fórmula I



- 15 en donde R^1 , R y x tienen el significado arriba mencionado, que se caracteriza porque un disulfuro de silano con contenido en urea de la fórmula II



se hace reaccionar con azufre.

La reacción puede llevarse a cabo bajo la exclusión de aire.

- 20 La reacción puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

El primer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal, a presión elevada o a presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal.

- 25 Una presión elevada puede ser una presión de 1,1 bares a 100 bares, preferiblemente de 1,5 bares a 50 bares, de manera particularmente preferida de 2 bares a 20 bares y de manera muy particularmente preferida de 2 a 10 bares.

Una presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferiblemente de 1 mbar a 500 mbar, de manera particularmente preferida de 1 mbar a 250 mbar, de manera muy particularmente preferida de 5 mbar a 100 mbar.

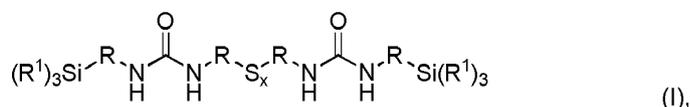
El primer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a temperaturas entre 30°C y 180°C, preferiblemente entre 80°C y 165°C, de manera particularmente preferida entre 120°C y 160°C.

- 5 La reacción puede tener lugar en un disolvente, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc.-butil-éter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o éster metílico del ácido acético. La reacción puede tener lugar preferiblemente sin disolvente.

La reacción puede llevarse a cabo sin disolventes orgánicos. El disolvente puede ser agua.

- 10 El silano con contenido en urea de la fórmula I, obtenible mediante el primer procedimiento de acuerdo con la invención, puede obtenerse en un rendimiento mayor que 50%, preferiblemente mayor que 60%, de manera muy particularmente preferida mayor que 70%.

Otro objeto de la invención es un segundo procedimiento para la preparación de los silanos con contenido en urea de la fórmula I de acuerdo con la invención



- 15 en donde R¹, R y x tienen el significado arriba mencionado, que se caracteriza porque en una primera etapa un aminosilano de la fórmula III



se hace reaccionar con un isocianato de la fórmula IV

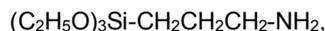


- 20 en donde R y R¹ tienen los significados arriba mencionados y Hal es igual a F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl, y en una segunda etapa, el producto de la primera etapa del procedimiento se hace reaccionar con polisulfuro de sodio de la fórmula V

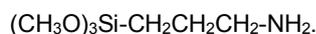


en donde x tiene el significado arriba mencionado.

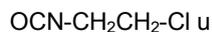
- 25 Aminosilanos de la fórmula III pueden ser, preferiblemente:



- 30 $(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2-NH_2$ o



Isocianatos de la fórmula IV pueden ser, preferiblemente:



- 5 En el caso del segundo procedimiento de acuerdo con la invención, la primera y la segunda etapa del procedimiento pueden tener lugar en un recipiente de reacción mediante la adición de todos los precursores.

En el caso de la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede dosificarse aminosilano de la fórmula III al isocianato de la fórmula IV.

- 10 En el caso de la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede dosificarse preferiblemente el isocianato de la fórmula IV a aminosilano de la fórmula III.

En el caso de la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención, el aminosilano de la fórmula III al isocianato de la fórmula IV puede emplearse en la relación molecular de 0,85:1 a 1,15:1, preferiblemente de 0,90:1 a 1,10:1, de manera particularmente preferida en la relación de 0,95:1 a 1,05:1.

- 15 La reacción en la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo la exclusión de aire.

La reacción en la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

- 20 La primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal, a presión elevada o a presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal.

Una presión elevada puede ser una presión de 1,1 bares a 100 bares, preferiblemente de 1,5 bares a 50 bares, de manera particularmente preferida de 2 bares a 20 bares y de manera muy particularmente preferida de 2 a 10 bares.

- 25 Una presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferiblemente de 1 mbar a 500 mbar, de manera particularmente preferida de 1 mbar a 250 mbar, de manera muy particularmente preferida de 5 mbar a 100 mbar.

La primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a temperaturas entre -78°C y 100°C , preferiblemente entre -70°C y 50°C , de manera particularmente preferida entre -65°C y 25°C .

- 30 La reacción en la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar sin disolvente o en un disolvente, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc.-butil-éter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o éster metílico del ácido acético. El disolvente puede ser preferiblemente diclorometano, etanol, metil-terc.-butil-éter, tolueno, acetato de etilo, pentano o hexano.

- 35 La reacción en la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin disolventes orgánicos. El disolvente puede ser agua.

El disolvente en la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede separarse a continuación, preferiblemente separarse por destilación.

- 40 El producto de reacción de la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede filtrarse a continuación y lavarse con un disolvente orgánico. Preferiblemente, puede lavarse con un alcano, de manera particularmente preferida hexano.

El producto de reacción de la primera etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede secarse después de la filtración. El secado puede tener lugar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferiblemente de 25°C - 50°C. El secado puede tener lugar a una depresión de 1 - 500 mbar.

5 El halogenosilano con contenido en urea, obtenible mediante el segundo procedimiento de acuerdo con la invención en la primera etapa, de la fórmula VI



puede obtenerse en un rendimiento mayor que 50%, preferiblemente mayor que 60%, de manera muy particularmente preferida mayor que 70%.

10 La reacción en la segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo la exclusión de aire.

La reacción en la segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

15 La segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal, a presión elevada o a presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal.

Una presión elevada puede ser una presión de 1,1 bares a 100 bares, preferiblemente de 1,5 bares a 50 bares, de manera particularmente preferida de 2 bares a 20 bares y de manera muy particularmente preferida de 2 a 10 bares.

20 Una presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferiblemente de 1 mbar a 500 mbar, de manera particularmente preferida de 1 mbar a 250 mbar, de manera muy particularmente preferida de 5 mbar a 100 mbar.

La segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a temperaturas entre 20°C y 150°C, preferiblemente entre 40°C y 100°C, de manera particularmente preferida entre 45°C y 80°C.

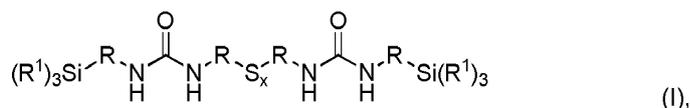
25 La reacción en la segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar sin disolvente o en un disolvente, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc.-butil-éter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o acetato de etilo. El disolvente puede ser preferiblemente etanol.

30 La reacción en la segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin disolventes orgánicos. El disolvente puede ser agua. El producto de la reacción en la segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede filtrarse, y la torta de filtración puede lavarse con un disolvente orgánico. Preferiblemente, puede lavarse con un alcohol, de manera particularmente preferida etanol, o un alcano de manera particularmente preferida hexano.

35 El disolvente en la segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede separarse a continuación, preferiblemente separarse por destilación.

El producto de reacción en la segunda etapa del segundo procedimiento de acuerdo con la invención puede secarse después de la filtración. El secado puede tener lugar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferiblemente de 25°C - 50°C. El secado puede tener lugar a una depresión de 1 - 500 mbar.

40 El silano con contenido en urea, obtenido mediante el segundo procedimiento de acuerdo con la invención en la segunda etapa, de la fórmula I



puede obtenerse en un rendimiento mayor que 50%, preferiblemente mayor que 60%, de manera muy particularmente preferida mayor que 70%.

5 En una forma de realización preferida del segundo procedimiento de acuerdo con la invención, el isocianato de la fórmula IV puede dosificarse al aminosilano de la fórmula III en etanol a -78 a -50°C, después, la mezcla de reacción se calienta hasta 50°C, se añade en porciones polisulfuro de sodio de la fórmula V, después se somete a reflujo, preferiblemente a 78°C, se enfría después de finalizada la reacción, se filtra y se separa en vacío el disolvente etanol.

10 El producto, preparado con el segundo procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual en halogenosilano con contenido en urea de la fórmula VI menor que 25% en moles, preferiblemente menor que 10% en moles, de manera particularmente preferida menor que 5% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 3% en moles.

15 Los % en moles relativos de los halogenosilanos con contenido en urea de la fórmula VI en el producto preparado con el segundo procedimiento de acuerdo con la invención se determinan en el ¹H-RMN mediante integración de los átomos de H del grupo -CH₂CH₂-Cl de los compuestos de la fórmula VI por los átomos de H del grupo Si-CH₂ del silano con contenido en urea de la fórmula I.

Para la sustancia de la fórmula VI (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-Cl se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de H del grupo -CH₂-CH₂-Cl (δ = 3,17 ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

20 El producto, preparado con el segundo procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual en aminosilano de la fórmula III menor que 10% en moles, preferiblemente menor que 5% en moles, de manera particularmente preferida menor que 1% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 0,1% en moles.

25 Los % en moles relativos de los aminosilanos de la fórmula III en el producto preparado con el segundo procedimiento de acuerdo con la invención, se determinan en el ¹³C-RMN mediante integración de los átomos de C del grupo -CH₂-NH₂ de los aminosilanos de la fórmula III por los átomos de C del grupo Si-CH₂ del silano con contenido en urea de la fórmula I.

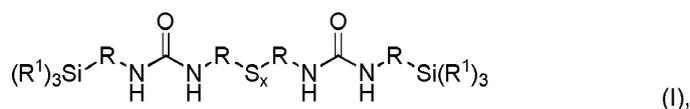
Para la sustancia de la fórmula III (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de C del grupo -CH₂-NH₂ (δ = 45,15 ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

30 El producto, preparado con el segundo procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual en isocianato de la fórmula IV menor que 25% en moles, preferiblemente menor que 10% en moles, de manera particularmente preferida menor que 5% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 3% en moles.

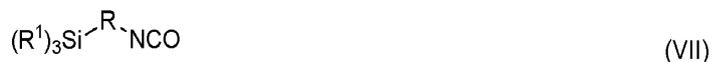
35 Los % en moles relativos de los isocianatos de la fórmula IV en el producto preparado con el segundo procedimiento de acuerdo con la invención, se determinan en el ¹³C-RMN mediante integración de los átomos de C del grupo -OCN-CH₂ de los isocianatos de la fórmula IV por de los átomos de C del grupo Si-CH₂ del silano con contenido en urea de la fórmula I.

Para la sustancia de la fórmula IV OCN-CH₂-CH₂-Cl se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de C del grupo OCN-CH₂ (δ = 124,33 ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

40 Otro objeto de la invención es un tercer procedimiento para la preparación de los silanos con contenido en urea de acuerdo con la invención de la fórmula I



en donde R¹, R y x tienen el significado arriba mencionado, que se caracteriza por que en una primera etapa un isocianatosilano de la fórmula VII



se hace reaccionar con una amina de la fórmula VIII

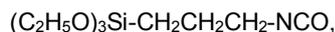


en donde R y R¹ tienen los significados arriba mencionados y Hal es igual a F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl, y en una segunda etapa, el producto de la primera etapa del procedimiento se hace reaccionar con polisulfuro de sodio de la fórmula V



10 en donde x tiene el significado arriba mencionado.

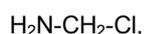
Isocianatosilanos de la fórmula VII pueden ser, preferiblemente:



15 $(CH_3O)_3Si-CH_2-NCO,$



Aminas de la fórmula VIII pueden ser, preferiblemente:



20 $H_2N-CH_2CH_2-Cl \text{ o}$



En el caso del tercer procedimiento de acuerdo con la invención, la primera y la segunda etapa del procedimiento pueden tener lugar en un recipiente de reacción mediante la adición de todos los precursores.

25 En el caso de la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede dosificarse amina de la fórmula VIII al isocianato de la fórmula VII.

En el caso de la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede dosificarse preferiblemente el isocianatosilano de la fórmula VII a aminas de la fórmula VIII.

30 En el caso de la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención, el isocianatosilano de la fórmula VII a la amina de la fórmula VIII puede emplearse en la relación molecular de 0,85:1 a 1,15:1, preferiblemente de 0,90:1 a 1,10:1, de manera particularmente preferida en la relación de 0,95:1 a 1,05:1. La reacción en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo la exclusión de aire.

La reacción en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

5 La primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal, a presión elevada o a presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal.

Una presión elevada puede ser una presión de 1,1 bares a 100 bares, preferiblemente de 1,5 bares a 50 bares, de manera particularmente preferida de 2 bares a 20 bares y de manera muy particularmente preferida de 2 a 10 bares.

10 Una presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferiblemente de 1 mbar a 500 mbar, de manera particularmente preferida de 1 mbar a 250 mbar, de manera muy particularmente preferida de 5 mbar a 100 mbar.

La primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a temperaturas entre -78°C y 100°C, preferiblemente entre -70°C y 60°C, de manera particularmente preferida entre -70°C y 40°C.

15 La reacción en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar sin disolvente o en un disolvente, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc.-butiléter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o éster metílico del ácido acético.

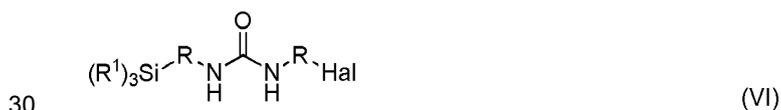
La reacción en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin disolventes orgánicos. El disolvente puede ser preferiblemente etanol.

20 El disolvente en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede separarse a continuación, preferiblemente separarse por destilación.

El producto de reacción en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede filtrarse a continuación y lavarse con un disolvente orgánico. Preferiblemente, puede lavarse con un alcano, de manera particularmente preferida hexano.

25 El producto de reacción en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede secarse después de la filtración. El secado puede tener lugar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferiblemente de 25°C - 50°C. El secado puede tener lugar a una depresión de 1 - 500 mbar.

El halogenosilano con contenido en urea, obtenido en la primera etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención, de la fórmula VI



puede obtenerse en un rendimiento mayor que 50%, preferiblemente mayor que 60%, de manera muy particularmente preferida mayor que 70%.

La reacción en la segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo la exclusión de aire.

35 La reacción en la segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

La segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal, a presión elevada o a presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal.

40 Una presión elevada puede ser una presión de 1,1 bares a 100 bares, preferiblemente de 1,5 bares a 50 bares, de manera particularmente preferida de 2 bares a 20 bares y de manera muy particularmente preferida de 2 a 10 bares.

Una presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferiblemente de 1 mbar a 500 mbar, de manera particularmente preferida de 1 mbar a 250 mbar, de manera muy particularmente preferida de 5 mbar a 100 mbar.

5 La segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a temperaturas entre 20°C y 150°C, preferiblemente entre 40°C y 100°C, de manera particularmente preferida entre 45°C y 80°C.

10 La reacción en la segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar sin disolvente o en un disolvente, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc.-butil-éter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o acetato de etilo. El disolvente puede ser preferiblemente etanol.

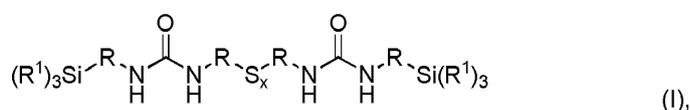
La reacción en la segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin disolventes orgánicos. El disolvente puede ser agua.

15 El producto de reacción de la segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede filtrarse, y la torta de filtración puede lavarse con un disolvente orgánico. Preferiblemente, puede lavarse con un alcohol, de manera particularmente preferida etanol, o un alcano, de manera particularmente preferida hexano.

El disolvente en la segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede separarse a continuación, preferiblemente separarse por destilación.

20 El producto de reacción en la segunda etapa del tercer procedimiento de acuerdo con la invención puede secarse después de la filtración y de la separación del disolvente. El secado puede tener lugar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferiblemente de 25°C - 50°C. El secado puede tener lugar a una depresión de 1 - 500 mbar.

El silano con contenido en urea, obtenible en la segunda etapa mediante el tercer procedimiento de acuerdo con la invención, de la fórmula I



25 puede obtenerse en un rendimiento mayor que 50%, preferiblemente mayor que 60%, de manera muy particularmente preferida mayor que 70%.

30 En una forma de realización preferida del tercer procedimiento de acuerdo con la invención, el isocianatosilano de la fórmula VII puede dosificarse a la amina de la fórmula VIII en etanol a -78 a -50°C, después, la mezcla de reacción se calienta hasta 50°C, se añade en porciones polisulfuro de sodio de la fórmula V, después se somete a reflujo, preferiblemente a 78°C, se enfría después de finalizada la reacción, se filtra y se separa en vacío el disolvente etanol.

35 El producto, preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual en halogenosilano con contenido en urea de la fórmula VI menor que 25% en moles, preferiblemente menor que 10% en moles, de manera particularmente preferida menor que 5% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 3% en moles.

Los % en moles relativos de los halogenosilanos con contenido en urea de la fórmula VI en el producto preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención se determinan en el ¹H-RMN mediante integración de los átomos de H del grupo -CH₂CH₂-Cl de los halogenosilanos de la fórmula VI por los átomos de H del grupo Si-CH₂ del silano con contenido en urea de la fórmula I.

40 Para la sustancia de la fórmula VI (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-Cl se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de H del grupo -CH₂-CH₂-Cl (δ = 3,17 ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

El producto, preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual en isocianatosilano de la fórmula VII menor que 10% en moles, preferiblemente menor que 5% en moles, de manera

particularmente preferida menor que 1% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 0,1% en moles.

5 Los % en moles relativos de los isocianatosilanos de la fórmula VII en el producto en un intervalo > 1% en moles preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención se determinan en el ¹³C-RMN mediante integración de los átomos de C del grupo -NCO de los isocianatosilanos de la fórmula VII por los átomos de C del grupo Si-CH₂ del silano con contenido en urea de la fórmula I.

Para la sustancia de la fórmula VII (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NCO se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de C del grupo -NCO (δ = 122,22 ppm) para la determinación de los contenidos relativos en un intervalo > 1% en mol.

10 Los % en moles relativos de los isocianatosilanos de la fórmula VII en el producto en un intervalo < 1% en mol, preparados con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención, se determinan mediante una espectroscopía FT-IR cuantitativa conocida por el experto en la materia. La calibración del método tiene lugar mediante el uso de disoluciones de calibrado de concentración adecuada (p. ej. en C₂Cl₄). Para la medición se pesan aprox. 1 g de muestra en un frasco de cuello alto de 25 ml y se añaden 25 g de C₂Cl₄. La muestra se agita en la máquina agitadora durante 1 - 2 horas. A continuación, la fase líquida inferior se dosifica cuidadosamente en una cubeta de IR de 20 mm y se mide mediante espectroscopía FT-IR (4000-1200 cm⁻¹, resolución 2 cm⁻¹). Bajo las mismas condiciones, se recoge el espectro del disolvente para la sustracción.

Para la sustancia de la fórmula VII (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NCO se utiliza, por ejemplo, la longitud de onda de la oscilación de valencia del grupo -NCO a 2270 cm⁻¹ para la determinación de los contenidos relativos en un intervalo de < 1% en moles.

20 El producto, preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual en amina de la fórmula VIII menor que 25% en moles, preferiblemente menor que 10% en moles, de manera particularmente preferida menor que 5% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 3% en moles.

25 Los % en moles relativos de las aminas de la fórmula VIII en el producto preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención se determinan en el ¹³C-RMN mediante integración de los átomos de C del grupo -CH₂-NH₂ de las aminas de la fórmula VIII por los átomos de C del grupo Si-CH₂ del silano con contenido en urea de la fórmula I.

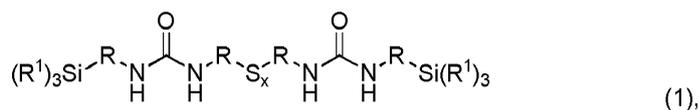
30 Para la sustancia de la fórmula VIII H₂N-CH₂-CH₂-Cl se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de C del grupo H₂N-CH₂-CH₂-Cl (δ = 39,47 ppm) o del grupo H₂N-CH₂-CH₂-Cl (δ = 37,95 ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

La amina de la fórmula VIII puede prepararse, antes de la reacción con el isocianatosilano de la fórmula VII a partir de la sal hidrocloreto de la amina de la fórmula IX



35 mediante la adición de una base, preferiblemente NaOEt. En este caso, la base puede añadirse hasta que se ajuste un valor del pH entre 7 y 14.

En una forma de realización preferida, el tercer procedimiento para la preparación de silanos con contenido en urea de la fórmula I



40 en donde x, R y R1 tienen los significados arriba mencionados, se puede caracterizar por que la sal hidrocloreto de la amina de la fórmula IX



se disuelve en etanol y se hace reaccionar con una base, a continuación, se añade el isocianatosilano de la fórmula VII



5 a continuación se añade polisulfuro de sodio de la fórmula V



se filtra y el disolvente se separa.

10 El producto preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual en sal hidrocioruro de la amina de la fórmula IX menor que 25% en mol, preferiblemente menor que 10% en mol, de manera particularmente preferida menor que 5% en mol, de manera muy particularmente preferida menor que 3% en mol.

15 Los % en mol relativos de la sal hidrocioruro de la amina de la fórmula IX en el producto, preparado con el tercer procedimiento de acuerdo con la invención, se determinan en el ^{13}C -RMN mediante integración de los átomos de C del grupo $-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ de la sal hidrocioruro de la amina de la fórmula IX por los átomos de C del grupo $\text{Si}-\text{CH}_2$ del silano con contenido en urea de la fórmula I.

Para la sustancia de la fórmula IX $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de C del grupo $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\delta = 41,25$ ppm) o del grupo $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\delta = 40,79$ ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

20 Silanos con contenido en urea de la fórmula I, preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden caracterizarse mediante un método de ^1H -, ^{13}C - o ^{29}Si -RMN conocido por el experto en la materia.

La porción soluble de los silanos con contenido en urea de la fórmula I en los productos obtenidos mediante los procedimientos de acuerdo con la invención en $\text{DMSO}-d_6$ o CDCl_3 se determinan mediante la adición de un patrón interno tal como, por ejemplo, óxido de trifenilfosfina (TPPO), en $\text{DMSO}-d_6$ o en CDCl_3 y un método de ^1H -RMN conocido por el experto en la materia.

25 Los silanos con contenido en urea de la fórmula I pueden utilizarse como solubilizantes entre materiales inorgánicos, por ejemplo esferas de vidrio, esquirlas de vidrio, superficies de vidrio, fibras de vidrio o materiales de carga oxidicos, preferiblemente ácidos silícicos tales como ácidos silícicos precipitados y ácidos silícicos pirógenos, y polímeros orgánicos, por ejemplo duroplastos, termoplastos o elastómeros o bien como agentes reticulantes y agentes modificadores de la superficie para superficies oxidicas.

30 Los silanos con contenido en urea de la fórmula I pueden utilizarse como reactivos de acoplamiento en mezclas de caucho cargadas, por ejemplo superficies de rodadura de neumáticos, artículos de caucho vulcanizado técnicos o suelas de calzado.

Las ventajas de los silanos con contenido en urea de la fórmula I conformes a la invención tienen un comportamiento en la elaboración mejorado y una resistencia a la rodadura en mezclas de cauchos.

35 Ejemplos

Ejemplo Comparativo 1: Preparación de $[(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}]_2$ en agua

40 En un matraz de cuatro bocas de doble envolvente de 1 L, barrido con N_2 , con agitador KPG, refrigerador de reflujo, termómetro interno y embudo de goteo se dispone dihidrocioruro de cistamina (108,39 g, 0,47 mol, 1,00 eq.) y se disuelve en agua totalmente desalinizada (382 mL). Mediante el embudo de goteo se aporta dosificadamente disolución de KOH al 50% (92,31 g, 0,82 mol, 1,75 eq.) a $15-23^\circ\text{C}$ y se agita durante 30 min. Se aporta entonces dosificadamente 3-isocianatopropiltrióxidosilano (221,05 g, 0,85 mol, 1,8 eq.) de manera que no se rebasa una

- temperatura interna de 30°C. Después, se agita durante una hora a 24°C. La suspensión de color blanco se filtra a presión, se aclara con tres porciones de agua totalmente desalinizada (340 mL en total) y se seca con N₂ seco durante 2 h. La torta de filtración se seca en el evaporador rotatorio durante 7 h a 35°C y 166 mbar, durante 10 h a 35°C y 150 mbar y durante 9 h a 35°C y 100 mbar en una corriente de N₂. El producto [(EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-NH-(CH₂)₂-S]-₂ es un polvo fino de color blanco (246,38 g, 90,7% del teórico);
- 5 ¹H-RMN (δ_{ppm}, 500 MHz, DMSO-d₆): 0,52 (4H, t), 1,14 (18H, t), 1,42 (4H, m), 2,74 (4H, m), 2,96 (4H, m), 3,29 (4H, m), 3,74 (12H, q), 6,05 (4H, m);
- ¹³C-RMN (δ_{ppm}, 125 MHz, DMSO-d₆): 7,3 (2C), 18,2 (6C), 23,5 (2C), 38,5 (2C), 39,6 (2C), 42,0 (2C), 57,7 (6C), 157,9 (2C).
- 10 ²⁹Si-RMN (δ_{ppm}, 100 MHz, DMSO-d₆): -45,3 (100% de silano);
partes solubles en d₆-DMSO utilizando el patrón interno TPPO: 86,0%;
contenido en agua (norma DIN 51777): 0,7%;
comienzo de la fusión: 97°C;
contenido residual de isocianato: 0,08%.
- 15 Ejemplo 1: Preparación de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ a partir de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₂-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ y azufre elemental (análogamente al primer procedimiento de acuerdo con la invención).

- En un matraz de tres bocas seco y barrido con N₂, con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro interno se dispone (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₂-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ (5,00 g, 7,7 mmol, 1,00 eq.) y azufre elemental (0,50 g, 15,5 mol, 2,00 eq.), se calienta a 140°C y se agita durante 2 h. Después del enfriamiento, se obtiene el producto (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ (4,16 g, 75,8% de la teoría) en forma de un aceite viscoso de color rojo que posteriormente solidifica para formar un sólido de color naranja.
- 20 ¹H-RMN (δ_{ppm}, 500 MHz, CDCl₃): 0,61 (4H, t), 1,20 (18H, t), 1,57 (4H, m), 2,68 (4H · porción 2S, t), 2,93 (4H · porción S4, t), 2,97 (4H · porción Sx, t), 3,13 (4H, m), 3,53 (4H, m), 3,78 (12H, q), 5,1-6,9 (4H, ancho);
porción S4 en la mezcla de producto (contiene porción Sx aprox. < 5%, porción S4 traspuesta): 85,5% en mol,
porción S2 en la mezcla de producto: 14,5% en mol;
- 25 ¹³C-RMN (δ_{ppm}, 125 MHz, CDCl₃): 7,7 (2C), 18,3 (6C), 23,7 (2C), 38,8 (2C), 40,7 (2C), 42,9 (2C), 58,4 (6C), 158,6 (2C).
- 30 ²⁹Si-RMN (δ_{ppm}, 100 MHz, CDCl₃): -42,9 (5% Si-OH), -45,5 (85% de silano), -53,4 (10% de estructuras M); porciones solubles en CDCl₃ utilizando el patrón interno TPPO: 84,2%; comienzo de la fusión: 170-207°C;

- Ejemplo 2: Preparación de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ a partir de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH₂, OCN-CH₂CH₂-Cl y Na₂S₄ (análogamente al segundo procedimiento de acuerdo con la invención).
- 35 En una primera etapa de reacción se dispone 3-aminopropiltrietoxisilano (73,05 g, 0,33 mol, 1,00 eq.) en pentano (2,5 L) en un matraz de tres bocas de 4 L con agitador KPG, termómetro interno, embudo de goteo y refrigerador de reflujo y se enfría a -78°C. Se añade gota a gota isocianato de 2-cloroetilo (34,82 g, 0,33 mol, 1,00 eq.) en el espacio de 4,5 h a -78 hasta -70°C y después se calienta hasta la temperatura ambiente. La suspensión de color blanco se filtra, se lava con pentano y se seca durante una noche con N₂. El producto intermedio (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-Cl (113,41 g, cuantitativo) es un polvo blanco escamoso.
- 40 En una segunda etapa de reacción se dispone (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-Cl (105,62 g, 0,32 mol, 2,00 eq.) en etanol (200 mL) en un matraz de tres bocas de 500 mL con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro interno. Se añade polisulfuro de sodio machacado con mortero (Na₂S₄, 26,59 g, 0,16 mol, 1,00 eq.) y la mezcla se calienta a reflujo. Después de un tiempo de reacción de 4,5 h, se enfría hasta temperatura ambiente y la suspensión se filtra. El filtrado se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se seca en vacío. Se obtiene el producto (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ (72,35 g, 64,2% de la teoría) en forma de un sólido naranja.
- 45 ¹H-RMN (δ_{ppm}, 500 MHz, d₆-tol): 0,72 (4H, t), 1,21 (18H, t), 1,75 (4H, m), 2,65 (4H · porción 2S, t), 2,89 (4H · porción S4, t), 3,25-3,35 (4H, 2S/4S, m), 3,40-3,60 (4H, 2S/4S, m), 3,81 (12H, q), 5,5-6,0 (4H, ancho);
porción S4 en la mezcla de producto (contiene porción Sx aprox. < 5%): 69,0% en mol,
porción S2 en la mezcla de producto: 31,0% en mol;
comienzo de la fusión: 78-95°C.
- 50

- Ejemplo 3: Preparación de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ a partir de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH₂, OCN-CH₂CH₂-Cl y Na₂S₄ (análogamente al segundo procedimiento de acuerdo con la invención).
- 55

- En una primera etapa de reacción se dispone 3-aminopropiltrióxido de silano (154,95 g, 0,70 mol, 1,00 eq.) en etanol (3,0 L) en un matraz de tres bocas de 4 L con agitador KPG, termómetro interno, embudo de goteo y refrigerador de reflujo y se enfría a -78°C. Se añade gota a gota isocianato de 2-cloroetilo (73,86 g, 0,70 mol, 1,00 eq.) en el espacio de 1 h a -78 hasta -60°C, precipitando una sal voluminosa. Después se calienta hasta 50°C, se añade en porciones polisulfuro de sodio machacado con mortero (Na₂S₄, 57,62 g, 0,35 mol, 1,00 eq.) y la mezcla se calienta a reflujo. Después de un tiempo de reacción de 4,5 h, se enfría hasta temperatura ambiente y la suspensión se filtra. El filtrado se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se seca en vacío. Se obtiene el producto (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ (155,05 g, 63,1% de la teoría) en forma de un sólido naranja.
- 5
- 10 ¹H-RMN (δ_{ppm}, 500 MHz, d6-tol): 0,7 (4H, t), 1,21 (18H, t), 1,75 (4H, m), 2,65 (4H · porción 2S, t), 2,89 (4H · porción S4, t), 3,25-3,35 (4H, 2S/4S, m), 3,40-3,60 (4H, 2S/4S, m), 3,81 (12H, q), 5,5-6,0 (4H, ancho); porción S4 en la mezcla de producto (contiene porción Sx aprox. < 5%): 64,0% en mol, porción S2 en la mezcla de producto: 36,0% en mol; comienzo de la fusión: 78-91°C.
- 15 Ejemplo 4: Preparación de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ a partir de (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH₂, OCN-CH₂CH₂-Cl y Na₂S₄ (análogamente al tercer procedimiento de acuerdo con la invención).

- En una primera etapa de reacción se dispone hidrocloreuro de 2-cloroetilamina (73,86 g, 0,70 mol, 1,00 eq.) en etanol (3,0 L) en un matraz de tres bocas de 4 L con agitador KPG, termómetro interno, embudo de goteo y refrigerador de reflujo y se enfría a -78°C y se añade etanolato de sodio (226,83 g, 0,70 mol, 1,00 eq, 21% en etanol). Se añade entonces a gota a gota 3-isocianatopropil(trióxido de silano) (173,15 g, 0,70 mol, 1,00 eq.) en el espacio de 3 h a -78 hasta -70°C, y después se calienta hasta 50°C. Se añade en cinco porciones polisulfuro de sodio seco (Na₂S₄, 57,62 g, 0,35 mol, 0,50 eq.) y la mezcla se calienta a reflujo. Después de un tiempo de reacción de 4 h, se enfría hasta temperatura ambiente y la suspensión se filtra. El filtrado se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se seca en vacío. Se obtiene el producto (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ (214,5 g, cuant.) en forma de un aceite rojo.
- 20
- 25 Porción S4 en la mezcla de producto (contiene porción Sx aprox. < 5%, porción S4 traspuesta): 85,5% en mol, porción S2 en la mezcla de producto: 14,5% en mol.

Ejemplo 5

- 30 La receta utilizada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente Tabla 1. En este caso, la unidad phr significa partes en peso referidas a 100 partes del caucho bruto empleado. El silano de acuerdo con la invención y el silano comparativo se emplean en 3 diferentes concentraciones, en cada caso en una relación isomolar.

Tabla 1

Sustancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª Etapa	Ref. mezcla de caucho I cont. Ej. Comp.1	Ref. mezcla de caucho II cont. Ej. Comp.1	Ref. mezcla de caucho III cont. Ej. Comp.1	Mezcla de caucho I cont. Ej. Inven. 3	Mezcla de caucho II cont. Ej. Inven. 3	Mezcla de caucho III cont. Ej. Inven. 3
NR TSR ^a	10	10	10	10	10	10
BR ^b	18	18	18	18	18	18
SSBR ^c	72	72	72	72	72	72
Ácido silícico ^d	95	95	95	95	95	95
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Aceite TDAE	50	50	50	50	50	50
Cera protectora ozono	2	2	2	2	2	2
6PPD ^e	2	2	2	2	2	2
Ej. Comp.1	7,9	9,3	10,7			
Ejemplo 3				8,4	9,9	11,4
2ª Etapa						
Lote						
Etapa 2						
DPG ^f	2	2	2	2	2	2
CBS ^g	2	2	2	2	2	2
Azufre	2	2	2	2	2	2

Sustancias utilizadas:

^{a)} NR TSR SIR 20 SED, razón social Aneka Bumi Pratarna (TSR = caucho técnicamente especificado; SIR = caucho indonesio estándar)

^{b)} BR; polibutadieno, Europrene Neocis BR 40, razón social Polimeri

^{c)} SSBR: Sprintan[®] SLR-4601, razón social Styron

^{d)} Ácido silícico: ULTRASIL[®] VN3 GR, razón social Evonik Industries AG

^{e)} 6PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina

^{f)} DPG: difenilguanidina

^{g)} CBS: N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida

5 La preparación de la mezcla tuvo lugar bajo condiciones habituales en dos etapas en una amasadora de laboratorio para la preparación de mezclas de caucho vulcanizado (volumen de 300 mililitros a 3 litros), mezclándose primeramente en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado base) todos los componentes, a excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que afectan a la vulcanización) durante 200 a 600 segundos a 145 hasta 165°C, temperaturas objetivo de 152 a 157°C. Mediante la adición del sistema de vulcanización en la segunda etapa (etapa de mezclado final) se crea la mezcla final, mezclando durante 180 a 300 segundos a 90 hasta 120°C.

10 El procedimiento general para la preparación de mezclas de cauchos y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

El examen técnico del caucho vulcanizado tiene lugar conforme a los métodos de ensayo indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

Ensayo físico	Norma/Condiciones
Ensayo de tracción en el anillo, 23°C <i>Valores de tensión (Mpa)</i> <i>Índice de refuerzo</i>	DIN 53504
Elasticidad de rebote a 23°C y 70°C (%)	DIN 53512
Medición dinámico-mecánica a 55°C Factor de pérdida máximo $\tan \delta$ (máx.)	ISO 4664-1

15 A partir de todas las mezclas se producen probetas mediante vulcanización después de t_{95} (medido en el reómetro Moving Die conforme a las normas ISO 6502 / ASTM D5289-12) bajo presión a 160°C. En la Tabla 3 se indican los datos técnicos del caucho vulcanizado

Tabla 3

Sustancia	Ref. mezcla de caucho I cont. Ej. Comp. 1	Ref. mezcla de caucho II cont. Ej. Comp. 1	Ref. mezcla de caucho III cont. Ej. Comp. 1	Mezcla de caucho I cont. Ej. Inven. 3	Mezcla de caucho II cont. Ej. Inven. 3	Mezcla de caucho III cont. Ej. Inven. 3
Resultados vulcanizado:						
Valor de tensión 100% [MPa]	2,1	2,3	2,5	2,7	2,8	3,0
Valor de tensión 300% [MPa]	6,7	7,2	7,9	8,7	9,6	10,4
Índice de refuerzo: Valor de tensión 300% / 50% [-]	5,1	5,3	5,3	5,6	6,2	6,5
Elast. de rebote 23°C [%]	25,9	25,8	26,4	26,1	27,0	27,4
Elast. de rebote 70°C [%]	43,1	44,0	45,1	46,1	49,9	50,5
Elast. de rebote 70°C - elast. de rebote 23°C	17,2	18,1	18,8	20,0	23,0	23,1
Medición dinámico-	0,201	0,199	0,199	0,186	0,180	0,174

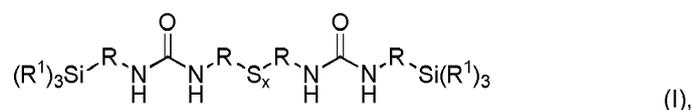
ES 2 607 697 T3

Sustancia	Ref. mezcla de caucho I cont. Ej. Comp. 1	Ref. mezcla de caucho II cont. Ej. Comp. 1	Ref. mezcla de caucho III cont. Ej. Comp. 1	Mezcla de caucho I cont. Ej. Inven. 3	Mezcla de caucho II cont. Ej. Inven. 3	Mezcla de caucho III cont. Ej. Inven. 3
mecánica a 55°C tan δ máx. a 55°C						

5 Las mezclas de cauchos I-III que contienen el silano con contenido en urea de acuerdo con la invención del Ejemplo 3 muestran un comportamiento al refuerzo mejorado (módulos más elevados y mejores índices de refuerzo), indicadores mejorados de la resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote a 70°C y tan δ máx). El conflicto diana resistencia a la rodadura y adherencia en húmedo se resuelve mejor con el silano con contenido en urea de acuerdo con la invención (elasticidad de rebote 70°C-elasticidad de rebote 23°C, elasticidad de rebote a 70°C y tan δ máx) frente al Ejemplo Comparativo empleado isomolar respectivo.

REIVINDICACIONES

1. Silano con contenido en urea de la fórmula I



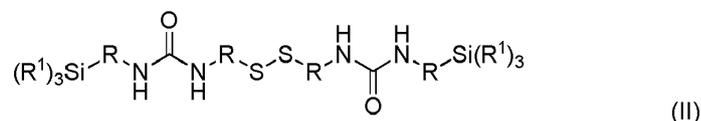
5 en donde los R^1 son iguales o diferentes y son grupos alcoxi C1-C10, grupos dialcoxi cíclicos C2-C10, un grupo fenoxi, grupos cicloalcoxi C4-C10, grupos arilo C6-C18, grupos alquilo C1-C10, un grupo alqueno C2-C20, un grupo aralquilo C7-C20 o halógeno, y los R son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbonado C1-C30 de doble enlace, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, y x es un número entero de 3 a 8.

10 2. Silano con contenido en urea según la reivindicación 1, caracterizado por que el silano con contenido en urea de la fórmula I es

15 ((EtO)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S_{x/2})₂,
 ((EtO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S_{x/2})₂,
 ((EtO)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 ((EtO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 20 ((EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S_{x/2})₂,
 ((EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 ((EtO)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 ((EtO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 ((MeO)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S_{x/2})₂,
 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S_{x/2})₂,
 ((MeO)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 25 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S_{x/2})₂,
 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S_{x/2})₂,
 ((MeO)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-S_{x/2})₂ o
 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-S_{x/2})₂.

30 3. Silano con contenido en urea según la reivindicación 1, caracterizado por que el silano con contenido en urea de la fórmula I es (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S₄-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃.

4. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado por que disulfuro de silano con contenido en urea de la fórmula II



35 se hace reaccionar con azufre, teniendo R y R^1 los significados mencionados en la reivindicación 1.

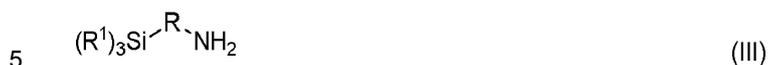
5. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 4, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas protector.

6. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 4, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo bajo presión normal.

40 7. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 4, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo bajo entre 30°C - 180°C.

8. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 4, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo sin disolventes.

9. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado por que en una primera etapa un aminosilano de la fórmula III



se hace reaccionar con un isocianato de la fórmula IV



10 en donde R y R¹ tienen los significados mencionados en la reivindicación 1 y Hal es igual a F, Cl, Br o I, y en una segunda etapa, el producto de la primera etapa del procedimiento se hace reaccionar con polisulfuro de sodio de la fórmula (V)



en donde x tiene el significado mencionado en la reivindicación 1.

10. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 9, caracterizado por que la primera etapa se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas protector.

15 11. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado por que la segunda etapa se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas protector.

12. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 9, caracterizado por que la primera etapa se lleva a cabo a temperaturas entre -78°C y 100°C.

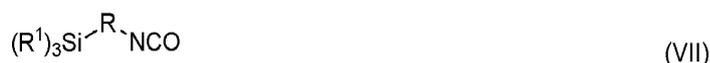
20 13. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 9 ó 12, caracterizado por que la segunda etapa se lleva a cabo a temperaturas entre 20°C y 150°C.

14. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 9, caracterizado por que en la primera etapa se utiliza etanol como disolvente.

15. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 9 ó 14, caracterizado por que en la segunda etapa se utiliza etanol como disolvente.

25 16. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizado por que el alcohol se separa por destilación después de la primera o segunda etapa.

17. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado por que en una primera etapa un isocianatosilano de la fórmula VII



30 se hace reaccionar con una amina de la fórmula VIII

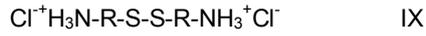


en donde R y R¹ tienen los significados mencionados en la reivindicación 1 y Hal es igual a F, Cl, Br o I, y en una segunda etapa, el producto de la primera etapa del procedimiento se hace reaccionar con polisulfuro de sodio de la fórmula V



en donde x tiene el significado mencionado en la reivindicación 1.

- 5 18. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 17, caracterizado por que la amina de la fórmula VIII se prepara antes de la reacción con el isocianatosilano de la fórmula VII a partir de la sal hidrocioruro de la diamina de la fórmula IX



mediante adición de una base.

19. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según la reivindicación 18, caracterizado por que como base se emplea NaOEt.
- 10 20. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 17 ó 18, caracterizado por que en la primera etapa se utiliza etanol como disolvente.
21. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 17 ó 18, caracterizado por que en la segunda etapa se utiliza etanol como disolvente.
- 15 22. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado por que el alcohol se separa por destilación después de la primera o segunda etapa.
23. Procedimiento para la preparación de silano con contenido en urea de la fórmula I según las reivindicaciones 17 ó 22, caracterizado por que el producto se seca.