

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 856**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/28** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2006 E 10075613 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2277939**

54 Título: **Compuesto de caucho reforzado con sílice con baja emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV)**

30 Prioridad:

**24.03.2005 US 664757 P**

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

**17.07.2017**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, Kyobashi 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP**

72 Inventor/es:

**HERGENROTHER, WILLIAM L.;  
LIN, CHENCHY JEFFREY;  
HOGAN, TERRENCE E. y  
HILTON, ASHLEY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 624 856 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

Compuesto de caucho reforzado con sílice con baja emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV)

**Campo de la invención**

5 Esta tecnología se refiere de manera general a compuestos de silsesquioxano modificados con alcoxi, y al uso de dichos compuestos como agentes de dispersión en compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen sílice como carga de refuerzo.

**Antecedentes de la invención**

10 Cuando se producen composiciones de elastómeros para su uso en artículos de caucho, tales como neumáticos, correas de transmisión, y similares, es deseable que estas composiciones elastoméricas se procesen con facilidad durante la composición y que tengan un peso molecular elevado con una distribución de peso molecular controlada, una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y un contenido en compuestos vinílicos. Es también deseable que las cargas de refuerzo, tales como sílice y negro de carbón, estén bien dispersas en la totalidad del caucho para mejorar diversas propiedades físicas, tal como la viscosidad Mooney del compuesto, el módulo, la tangente delta ( $\tan \delta$ ), y similares. Los artículos de caucho, especialmente los neumáticos, producidos a partir de elastómeros vulcanizados que presentan estas propiedades  
15 mejoradas tendrán una menor histéresis, mejor resistencia a la rodadura, tracción en el hielo y la nieve, tracción en medio húmedo, y un mayor ahorro de combustible para los vehículos equipados con estos neumáticos.

El mezclado de sílice en el compuesto madre, sin embargo, es difícil porque las partículas de sílice contienen grupos de silanol polares sobre la superficie, que tienden a autoasociarse y reaglomerarse ampliamente tras la composición, lo que conduce a una pobre dispersión de sílice y una elevada viscosidad del compuesto. La fuerte red de carga de sílice da como resultado un compuesto rígido no curado que es difícil de procesar en las operaciones de extrusión y conformación.  
20

Para mejorar este problema, se han utilizado varios agentes de acoplamiento de sílice incluidos, aunque no de forma limitativa, los bien conocidos polisulfuros de *bis*(trialcoxisililorgánico) (*p. ej.*, tetrasulfuros y disulfuros) y combinaciones de octiltrietoxisilano y mercaptoalquiltrialcoxisilanos para mejorar la dispersión de la sílice y la viscosidad del compuesto. Estos agentes de acoplamiento tienen un resto (*p. ej.*, un grupo alcoxisililo) que es reactivo con la superficie de sílice y un resto (*p. ej.*, un resto mercapto u otro grupo de azufre) que se une al polímero.  
25

Los compuestos de organoalcoxisilano también se han utilizado como agentes que reaccionan con la superficie de sílice como agentes de blindaje o de hidrofobicidad para mejorar la dispersión y la viscosidad del compuesto. Los grupos alcoxisililo de estos compuestos reaccionan con la superficie de sílice, pero no tienen un resto que se une al polímero. Los agentes bien conocidos de estos agentes incluyen, aunque no de forma limitativa, alquiltrialcoxisilanos tales como octiltrietoxisilanos, deciltrietoxisilanos, dodeciltrietoxisilanos, y sus correspondientes trimetoxisilanos, y similares. Además, es muy conocida la finalización de los elastómeros con un grupo funcional que contiene un grupo alcoxisilano reactivo con sílice para mejorar las propiedades de compuestos.  
30

Una característica de todos los agentes de dispersión de sílice y elastómeros funcionalizados es la presencia de uno o más grupos alcoxisilano que reaccionan con los grupos silanol de la superficie de sílice (la reacción alcoxisilano-sílice) durante el mezclado del compuesto de caucho, con desprendimiento y liberación del alcohol al medio. En particular, cuando el mezclado se realiza a altas temperaturas de procesamiento, se libera alcohol que contribuye a los compuestos orgánicos volátiles (COV) generados y potencialmente liberados durante el procesamiento de los compuestos de caucho. A temperaturas de procesamiento más bajas, el producto compuesto puede retener una cantidad considerable de grupos alcoxisililo sin reaccionar que pueden reaccionar adicionalmente con la sílice y la humedad durante el almacenamiento, extrusión, construcción del neumático, y/o curado, dando como resultado un aumento indeseable en la viscosidad del compuesto, y un acortamiento de su vida útil. Esta reacción permanente del producto compuesto desprende más alcohol, que puede afectar negativamente el procesamiento posterior del compuesto. Como resultado, se debe mantener una velocidad baja de estiramiento de la banda de rodadura para garantizar que el producto estirado cumple las especificaciones, dando como resultado una disminución de la producción y un aumento paralelo del coste.  
35

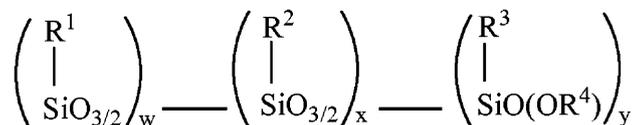
Puesto que la tendencia actual en la tecnología de fabricación del caucho continúa hacia el uso de cargas de sílice mayores en los compuestos de caucho, existe el reto de contener los niveles de alcohol liberado al medio. Además, existe la necesidad de reducir la cantidad de alcohol retenido en el producto compuesto, para aumentar la producción y disminuir el coste. Por lo tanto, existe una necesidad de reducir significativamente o eliminar el desprendimiento de alcohol durante la composición, procesamiento, curado y almacenamiento de cauchos reforzados con sílice. US-2003/0199619 describe condensados de mercaptosilano que son útiles como agentes de acoplamiento en composiciones elastoméricas con carga mineral.  
40  
45  
50

**Sumario**

55 Se describen en la presente memoria mezclas de compuestos de silsesquioxano modificados con alcoxi. Los compuestos de silsesquioxano modificados con alcoxi comprenden un grupo alcoxisilano que participa en una reacción alcoxisilano-sílice como agente de dispersión de sílice en caucho, con la liberación de cero a 0,1% en peso del caucho de compuestos orgánicos volátiles (COV), especialmente alcohol, durante la composición y

procesamiento posterior. Se describen además métodos para fabricar silsesquioxanos modificados con alcoxi, métodos para fabricar compuestos de caucho vulcanizables que contienen silsesquioxanos modificados con alcoxi, compuestos de caucho vulcanizables que contienen silsesquioxanos modificados con alcoxi, y neumáticos que comprenden un componente que contiene silsesquioxanos modificados con alcoxi.

5 La mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi de la presente invención comprende



10 y mezclas de los mismos, en donde w, x e y representan fracciones molares, y no es igual a cero, cualquiera de w o x pero no ambos puede ser cero, y w + x + y = 1,00, en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en (i) H o un grupo de un 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<sup>5</sup>X, en donde X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, SH, S<sub>a</sub>R<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup><sub>2</sub>, OR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>H, SCOR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, OH, olefinas, epóxidos, grupos amino, grupos vinilo, acrilatos y metacrilatos, en donde a = 1 a 8, R<sup>5</sup> 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<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a 5 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 en donde los silsesquioxanos modificados con alcoxi consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y que están prácticamente exentos de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada, y en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando el producto se trata mediante hidrólisis ácida prácticamente total.

Los compuestos de caucho vulcanizado que contienen los silsesquioxanos modificados con alcoxi tienen un refuerzo de caucho mejorado, un aumento en la interacción polímero-carga y una viscosidad del compuesto inferior, proporcionando neumáticos que tienen una tracción mejorada sobre piso húmedo y nieve, menor resistencia a la rodadura, mayor rebote y una menor histéresis.

#### 25 Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** ilustra un análisis mediante resonancia magnética nuclear (RMN) del contenido en <sup>29</sup>Si de una estructura POSS pura en forma de jaula cerrada que muestra un pico definitivo a aproximadamente -68 (partes por millón (ppm)). La estructura POSS ilustrada es una mezcla de estructuras poliédricas cerradas de Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (T<sub>8</sub>), Si<sub>10</sub>O<sub>15</sub> (T<sub>10</sub>) y Si<sub>12</sub>O<sub>18</sub> (T<sub>12</sub>). Esta estructura es técnica anterior, y no es ilustrativa de los silsesquioxanos modificados con alcoxi según la presente invención.

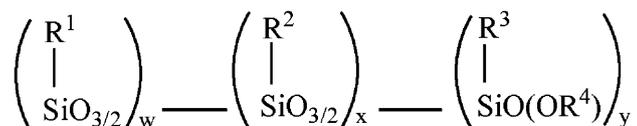
La **Figura 2** ilustra un análisis de RMN del contenido de <sup>29</sup>Si de una mezcla ilustrativa de silsesquioxanos modificados con alcoxi según la presente invención, que muestra un amplio intervalo espectral de aproximadamente -47 ppm a aproximadamente -71 ppm. Esta RMN es de la Muestra 2L, tabulada en la Tabla 6 de los Ejemplos.

La **Figura 3** ilustra un análisis de RMN del contenido de <sup>29</sup>Si de otra mezcla ilustrativa de silsesquioxanos modificados con alcoxi según la presente invención, que muestra un amplio intervalo espectral de aproximadamente -47 ppm a aproximadamente -71 ppm. Esta RMN es de la Muestra 3, tabulada en la Tabla 6 de los Ejemplos.

La **Figura 4** ilustra un análisis de RMN del contenido de <sup>29</sup>Si de una mezcla ilustrativa de silsesquioxanos modificados con co-alcoxi según la presente invención, que muestra un amplio intervalo espectral de aproximadamente -47 ppm a aproximadamente -71 ppm. Esta RMN es de la Muestra 4, tabulada en la Tabla 6 de los Ejemplos.

#### 40 Descripción detallada de la invención

La mezcla del compuesto o compuestos de silsesquioxano modificados con alcoxi (AMS o co-AMS) de la invención comprende uno o más compuestos seleccionados de la siguiente fórmula



45 y mezclas de los mismos, en donde w, x e y representan fracciones molares, y no es igual a cero, cualquiera de w o x pero no ambos puede ser cero, y w + x + y = 1,00, en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> 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<sup>5</sup>X, en donde X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, SH, S<sub>a</sub>R<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup><sub>2</sub>, OR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>H ,

- SCOR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, OH, olefinas, epóxidos, grupos amino, grupos vinilo, acrilatos y metacrilatos, en donde a = 1 a 8, R<sup>5</sup> se selecciona del grupo que consiste en grupos alquileo que tienen de uno a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquileo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a 5 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, en donde los silsesquioxanos modificados con alcoxi consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y que están prácticamente exentos de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada, y en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando el producto se trata mediante hidrólisis ácida prácticamente total.
- 5 El compuesto o compuestos de AMS se fabrican sometiendo un R-trialcoxisilano o un R-triclorosilano a hidrólisis y condensación en una solución acuosa de alcohol en presencia de un catalizador de condensación, en donde R comprende un grupo unido al átomo de silicio y se selecciona, independientemente del grupo que consiste en R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> (como se ha definido anteriormente). La reacción se continúa durante un periodo de tiempo de 0,5 horas hasta 200 horas suficiente para una conversión prácticamente total del R-trialcoxisilano o R-triclorosilano en compuesto o compuestos de AMS. Se ha descubierto que, para controlar la cantidad de agua en la mezcla de reacción se puede acelerar la conversión de los reactivos en el producto final. El producto de AMS se retira a continuación de la mezcla de reacción por separación de fases, y cualquier producto de AMS remanente en la mezcla de reacción se puede extraer con agua y un disolvente orgánico tal como, aunque no de forma limitativa, ciclohexano y similares. El producto de AMS se puede secar a continuación en un horno de vacío en caliente para eliminar prácticamente todo el alcohol y el agua restante en la mezcla de reacción. El producto resultante es un líquido o sólido, preferiblemente un líquido muy viscoso, prácticamente exento de humedad y de alcohol.
- 10 El método adecuado para preparar el compuesto o compuestos de AMS se describe en los ejemplos siguientes. Y de las enseñanzas de la presente descripción, serán evidentes para los expertos en la técnica otros métodos para fabricar el compuesto o compuestos.
- 15 Un método adecuado para preparar el compuesto o compuestos de AMS se describe en los ejemplos siguientes. Y de las enseñanzas de la presente descripción, serán evidentes para los expertos en la técnica otros métodos para fabricar el compuesto o compuestos.
- 20 Los catalizadores de hidrólisis y condensación adecuados para su uso en la fabricación de los compuestos de AMS son conocidos e incluyen, aunque no de forma limitativa, ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y similares, bases fuertes tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y similares, y ácidos y bases orgánicos fuertes, tales como (1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno), imidazoles, y guanidinas. Los catalizadores de ácido fuerte son especialmente adecuados para usar en la fabricación de los compuestos de AMS. La cantidad de catalizador utilizado se basa en la velocidad eficaz deseada de la reacción. Se reconocerá que cuando se usa un alquiltriclorosilano como reactivo, la adición de agua a la mezcla de reacción dará como resultado la producción de ácido clorhídrico, de forma que no será necesario añadir más catalizador a la reacción.
- 25 La temperatura a la que se realiza la reacción no es muy importante. Por ejemplo, se pueden obtener rendimientos casi idénticos del producto de AMS de temperatura ambiente (25°C) a 60°C a 100°C. El producto de AMS se puede observar 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. Además, durante la reacción, pueden añadirse cantidades adicionales de los reactivos de alquiltrialcoxisilano o alquilclorosilano, con agua, para producir de forma continua el producto.
- 30 El periodo de tiempo para la conversión total de los reactivos en los productos de AMS depende de la concentración original de los reactivos y la adición opcional de reactivos y/o el calor aplicado durante el proceso. Sin embargo, si no se usan reactivos adicionales, el tiempo varía 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.
- 35 Los reactivos de alquiltrialcoxisilano ilustrativos para fabricar los productos de AMS pueden incluir, aunque no de forma limitativa, octiltriétoxosilano, octiltrimetoxisilano, ciclohexiltriétoxosilano, isobutiltriétoxosilano, etiltrimetoxisilano, ciclohexiltributoxisilano, metiltriétoxosilano, propiltriétoxosilano, hexiltriétoxosilano, heptiltriétoxosilano, noniltriétoxosilano, deciltriétoxosilano, *n*-dodeciltrialcoxisilano, octadeciltriétoxosilano, metiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, hexiltrimeoxisilano, heptiltrimeoxisilano, noniltrimeoxisilano, octadecil-trimetoxisilano, 2-etilhexiltriétoxosilano, mercaptopropiltriétoxosilano, 3-cloropropiltriétoxosilano, y 3-cloropropiltrimetoxisilano y mezclas de los mismos.
- 40 Los reactivos de alquiltriclorosilano ilustrativos para fabricar los compuestos de AMS pueden incluir, aunque no de forma limitativa, octiltriclorosilano, ciclohexiltriclorosilano, isobutiltriclorosilano, etiltriclorosilano, metiltriclorosilano, propiltriclorosilano, hexiltriclorosilano, heptiltriclorosilano, noniltriclorosilano, y octadeciltriclorosilano, y mezclas de los mismos.
- 45 Los compuestos co-AMS se pueden obtener haciendo reaccionar simultáneamente cualquier alquiltrialcoxisilano o alquiltriclorosilano mediante hidrólisis y condensación con otro compuesto que puede proporcionar un grupo funcional (XR<sup>5</sup>, como se ha definido anteriormente) al compuesto de AMS. Por 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
- 50
- 55

co-hidrólisis y co-condensación de un alquiltrialcoxisilano, o un alquilclorosilano con, por ejemplo, un mercaptoalquiltrialcoxisilano para introducir una funcionalidad mercaptoalquilo, o con un mercaptoalquiltrialcoxisilano bloqueado para introducir una funcionalidad mercaptoalquilo bloqueada.

5 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, aunque no de forma limitativa, los descritos en las patentes US-6.127.468; US-6.204.339; US-6.528.673; US-6.635.700; US-6.649.684; 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  $\gamma$ -mercaptopropiltrióxidosilano. Se puede añadir un agente de desbloqueo más adelante durante el proceso de fabricación, una vez que ha tenido lugar la reacción sílice-silano, para permitir que el átomo de azufre del mercaptosilano se una rápidamente al 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. Frecuentemente se desea el desbloqueo durante la etapa de curado del compuesto, y la adición del agente desbloqueante se realiza durante la etapa de mezclado final. El agente desbloqueante puede estar incluido en un envase para curado de azufre y, a menudo, puede actuar como acelerador del curado, especialmente en combinación con una sal de cinc. Los ejemplos de agentes desbloqueantes son bien conocidos para los expertos en la materia.

20 Los productos de AMS o co-AMS resultantes suelen ser una mezcla de oligómeros de todos los tamaños, de los que uno o más compuestos de tamaño o peso molecular específicos se pueden separar de la mezcla por métodos conocidos, tales como cromatografía y similares. De manera adecuada, estos uno o más productos son silsesquioxanos modificados con alcoxi. Por ejemplo, dichos silsesquioxanos modificados con alcoxi pueden incluir, aunque no de forma limitativa, octil silsesquioxanos modificados con alcoxi, fenil silsesquioxanos modificados con alcoxi, 3-cloropropil silsesquioxanos modificados con alcoxi, 3-mercaptopropil silsesquioxanos modificados con alcoxi, y las mezclas de cualquiera de estos. De manera adecuada, el silsesquioxano modificado con alcoxi puede comprender un alquil-co-mercaptosilsesquioxano modificado con alcoxi.

Una característica de cada uno de los productos de AMS o co-AMS producidos es la presencia de un grupo alcoxisililo 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 se pueden medir a través de las fracciones molares de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> si se puede medir la abundancia relativa de estos grupos. La suma de las fracciones molares w, x e y siempre es igual a uno, e y nunca es cero.

35 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

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

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

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

40 Los silsesquioxanos modificados con alcoxi preparados usando estos métodos consisten esencialmente en estructuras “abiertas” que tienen el grupo alcoxisililo 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 mediante resonancia magnética nuclear (RMN) del contenido de <sup>29</sup>Si de una mezcla de oligómeros ilustrativa se ilustra en la **Figura 2** y muestra un intervalo amplio (en partes por millón, ppm) de aproximadamente -47 ppm a aproximadamente -71 ppm. En comparación, el análisis por RMN del contenido de <sup>29</sup>Si de una estructura POSS pura en forma de jaula cerrada (**Figura 1**) muestra un pico definitivo a aproximadamente -68 ppm. En la Figura 1, la estructura POSS ilustrada es una mezcla de estructuras poliédricas cerradas de Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (T<sub>8</sub>), Si<sub>10</sub>O<sub>15</sub> (T<sub>10</sub>) y Si<sub>12</sub>O<sub>18</sub> (T<sub>12</sub>) obtenidas de Hybrid Plastics, Fountain Valley, CA. En la **Tabla 6**, analizada a continuación, los intervalos de <sup>29</sup>Si en la RMN, medidos en ppm, para los productos oligoméricos de AMS y co-AMS ilustrativos preparados muestran picos minoritarios en el intervalo de -67 ppm a -77 ppm que pueden ser el resultado del desplazamiento de los átomos de silicio debido a la presencia de varios grupos R unidos a las estructuras. Sin embargo, sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el método de preparación de los productos de AMS y co-AMS, descritos anteriormente, impide o minimiza la formación de estructuras POSS puras debido a la gran cantidad

de diferentes uniones geométricas que genera la rápida condensación del trialcoxisilano. También pueden determinarse los espectros de RMN para la cantidad de  $^1\text{H}$  y/o  $^{13}\text{C}$  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.

5 Otra característica importante de cada uno de los productos de AMS o co-AMS producidos es que el grupo alcoxisililo reactivo está presente a un nivel tan bajo que únicamente puede liberarse solamente una pequeña cantidad de alcohol por hidrólisis del producto. Es decir, el grupo alcoxisililo 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, adecuadamente, la cantidad de alcohol generada es de 1% a 6% en peso.

10 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 podrían mejorar la dispersión de sílice en el caucho. 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 COV 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.

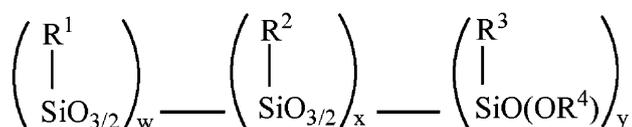
20 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la cantidad limitada de alcohol que está disponible en el o los productos de AMS o co-AMS convertiría a estos compuestos muy útiles en compuestos de caucho debido a que tienen el potencial para reducir significativamente el nivel de los COV potenciales emitidos en forma de alcohol durante la formación de compuestos y procesado adicional. Además, se cree que la cantidad limitada de grupos alcoxisilano sin reaccionar disponibles durante y después del mezclado, limitaría seriamente el grado de formación de ampollas en los compuestos de caucho vulcanizado y los neumáticos fabricados a partir de los mismos. Además, se cree que el uso de los productos de la invención podría permitir un aumento significativo en la cantidad de sílice usada para el refuerzo.

25 El uso de los productos de AMS o co-AMS en el compuesto de caucho no solamente minimiza las emisiones de alcohol durante la composición y el procesamiento posterior del caucho, también, estos productos se comportan bien como agentes dispersantes de sílice, proporcionando propiedades físicas mejoradas a las mezclas madre que contienen los compuestos. En particular, como se describe en los siguientes ejemplos, las mezclas madres de caucho que contienen AMS, y no otro agente dispersante de sílice, tienen un valor tan  $\delta$  a  $50^\circ\text{C}$  inferior a las mezclas madre comparables que contienen un alquiltrialcoxisilano o un disulfuro de *bis*(trialcoxisililorgánico) o un mercaptotrialcoxisilano como agente de dispersión de sílice o agente de acoplamiento, indicando menor histéresis y una mejor resistencia a la rodadura en las bandas fabricadas con estas mezclas madre que contienen AMS. Otras propiedades físicas viscoelásticas, mecánicas y dinámicas, de las mezclas madre que contienen AMS fueron aceptables cuando se compararon con las mezclas madres de comparación, indicando que las propiedades mejoradas se obtuvieron sin alterar significativamente otras propiedades físicas. Se obtuvieron resultados similares cuando un producto co-AMS que contiene un grupo mercapto se usó como auxiliar de dispersión de sílice en compuestos de caucho.

35 De forma adicional, el uso de un catalizador de base fuerte para la reacción alcoxisilano-sílice en compuestos de caucho que contienen AMS o co-AMS produjeron mezclas madre de caucho con un refuerzo de caucho mejorado, aumento en la interacción polímero-carga y una viscosidad del compuesto inferior. Además, el uso de un catalizador disminuyó aún más el valor de tan  $\delta$  a  $50^\circ\text{C}$  y de  $G'$  a  $-20^\circ\text{C}$  (un indicador de la mejora en la tracción sobre nieve). Por lo tanto, la combinación de un catalizador con los agentes de protección de AMS o co-AMS de sílice produce compuestos de caucho que proporcionan una dispersión de sílice mejorada, tracción sobre piso húmedo y nieve, menor resistencia a la rodadura y una menor histéresis en neumáticos que contienen estos compuestos.

45 También se descubrió que la cantidad de alcohol liberado a partir de los compuestos de caucho como COV durante la composición y el procesamiento posterior es de cero al 0,1% en peso, frecuentemente de cero al 0,05% en peso del compuesto de caucho.

50 Un compuesto de caucho vulcanizable como se describe en el presente documento comprende: (a) un elastómero; (b) una carga de refuerzo que comprende sílice o una mezcla de la misma con negro de carbón; (c) un auxiliar de dispersión de sílice que comprende una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi, los silsesquioxanos modificados con alcoxi comprenden uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen la fórmula



55 y mezclas de los mismos, en donde w, x e y representan fracciones molares, y no es igual a cero, cualquiera de w o x pero no ambos puede ser cero, y  $w + x + y = 1,00$ , en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  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,  $S_aR^6$ ,  $NR^6_2$ ,  $OR^6$ ,  $CO_2H$ ,  $SCOR^6$ ,  $CO_2R^6$ , OH, olefinas, epóxidos, grupos amino, grupos vinilo, acrilatos y metacrilatos, en donde  $a = 1$  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 5 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, en donde los silsesquioxanos modificados con alcoxi consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y que están prácticamente exentos de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada, y en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando el producto se trata mediante hidrólisis ácida prácticamente total.

; (d) opcionalmente de 0,05% a 3% de un agente de acoplamiento que contiene azufre, basado en la sílice; (e) opcionalmente un catalizador para una reacción alcoxisilano-sílice; y (f) un agente de curado. Como los compuestos de silsesquioxano modificados con alcoxi contienen dicha pequeña cantidad del grupo y alcoxisilano y, por lo tanto, presentan una reducción significativa del alcohol que se puede emitir durante la reacción alcoxisilano-sílice, la cantidad de sílice presente en el compuesto, si se desea, puede aumentar significativamente en comparación con las cantidades en uso normal. Es decir, la sílice puede estar presente en una cantidad de 15 por cien partes de caucho (ppc) a 200 ppc o más. La sílice también puede estar presente en una cantidad de 15 ppc a 150 ppc, 15 ppc a 120 ppc, 30 ppc a 90 ppc, 60 ppc a 80 ppc, y similares. El silsesquioxano modificado con alcoxi puede estar presente en una cantidad de 0,1% a 20% en peso basado en la sílice. El silsesquioxano modificado con alcoxi también puede estar presente en una cantidad de 0,2% a 15%, 0,5% a 10%, o 1% a 6% en peso basado en la sílice.

Aunque no es necesario para mejorar las propiedades del caucho, puede ser deseable que al menos uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  del silsesquioxano modificado con alcoxi sea un grupo que se une al elastómero. Dichos grupos incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos acrilatos, metacrilatos, amino, vinilo, mercapto, azufre y sulfuro. Opcionalmente, la reacción con el extremo vivo de un polímero tras la polimerización aniónica puede acoplar el silsesquioxano modificado con alcoxi al polímero. De forma adicional, el al menos uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  del silsesquioxano modificado con alcoxi puede ser, aunque no de forma limitativa, un grupo mercaptoalquilo, un grupo mercaptoalquilo bloqueado, y un grupo orgánico que contiene una cadena de 2 a 8 átomos de azufre, y similares.

Como alternativa, o además del uno o más grupos que se unen con el elastómero, el compuesto de caucho puede contener adicionalmente un agente de acoplamiento que contiene un azufre adicional, tales como, aunque no de forma limitativa, mercaptoalquilsilanos, mercaptoalquilsilanos bloqueados, mercaptoalquilsilanos unidos a sílice, mercaptoalquilsilanos unidos a sílice bloqueados, tetrasulfuros o disulfuros de *bis*(alcoxisililorgánico) en una cantidad de 0,05% a 3% basado en la sílice. Un producto comercial especialmente útil que contiene un mercaptosilano soportado sobre sílice está disponible de PPG Industries como Ciptane® 255LD que es un mercaptosilano fijado a sílice que prácticamente no incluye alcoxisilano. Cuando se utiliza este producto, la cantidad de sílice en el compuesto de caucho se puede ajustar para la cantidad de sílice añadida como Ciptane® para obtener la cantidad total deseada de sílice.

El catalizador opcional para la reacción alcoxisilano-sílice puede incluir bases orgánicas e inorgánicas fuertes. Las bases orgánicas fuertes adecuadas para su uso como catalizador de la invención tienen preferiblemente un  $pK_a$  en medio acuoso superior a 10, más preferiblemente superior a 11 y, de manera óptima, superior a 12. La base fuerte puede estar presente en el compuesto en una cantidad de 0,01% a 10%, de forma típica de 0,1% a 5%, basándose en el peso de la sílice. Por ejemplo, la cantidad catalítica de la base orgánica fuerte es, de forma típica, de 0,003 por cien partes de caucho (ppc) a 8 ppc, de forma típica de 0,03 ppc a 4 ppc. Las bases orgánicas fuertes ilustrativas para usar en los compuestos de la invención incluyen, aunque no de forma limitativa, alcóxidos de metal alcalino fuertes, tales como alcóxido de sodio o potasio; guanidinas, tales como trifetilguanidina (TPG), difetilguanidina (DPG), di-*o*-tolilguanidina (DTG), y N,N,N',N'-tetrametilguanidina (TMG); y bases de amina impedida, tales como 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU), y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), catalizadores de amina terciaria, tales como N,N-dimetilciclohexilamina, trietilendiamina, y trietilamina, bases de amonio cuaternario, tales como hidróxido de tetrabutilamonio, *bis*-aminoéteres, tales como éteres de *bis*(dimetilaminoetilo), heterociclos que contienen nitrógeno tales como heterociclos que tienen de 5 a 7 miembros del anillo. Un ejemplo no limitativo de un heterociclo que contiene nitrógeno es un imidazol sustituido o no sustituido tal como, aunque no de forma limitativa, imidazol, 4-etilamino imidazol, 2-mercapto-1-metil imidazol, 1-metil imidazol, 2,4,5-trifenil imidazol, 2-metil imidazol, 2-etil-4-metil imidazol, y 2-heptadecil imidazol.

Los catalizadores adecuados para la reacción alcoxisilano-sílice pueden incluir además compuestos de alquil estaño tales como *tris*(2-etilhexanoato) de estaño, *bis*(2-etilhexanoato) de estaño, dihidróxido de cloruro de butil estaño, hidrato del óxido de hidróxido de butil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimalato de dibutil estaño, óxido de dibutil estaño, y similares. Una cantidad catalítica del compuesto de alquil estaño puede ser de 0,01% a 5% en peso, de manera adecuada de 0,05% a 3% en peso, y de 0,1% a 2% en peso, basándose en el peso de la sílice.

Los catalizadores adecuados adicionales para la reacción alcoxisilano-sílice pueden incluir además compuestos de circonio. Los ejemplos de catalizadores de circonio adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, 2-etilhexanoato de circonio, *tetrakis*-(2-etilhexanoato) de circonio, tetraoctilcirconato, n-butóxido de circonio, t-

5 butóxido de circonio, di-n-butóxido de circonio (*bis*-2,4-pentanodionato), diisopropóxido de circonio *bis*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), etóxido de circonio, 2-etilhexóxido de circonio, 3,5-heptanodionato de circonio, isopropóxido de circonio, 2-metil-2-butóxido de circonio, 2,4-pentanodionato de circonio, n-propóxido de circonio, y similares. Una cantidad catalítica del compuesto de circonio puede ser de 0,01% a 5% en peso, de manera adecuada de 0,05% a 3% en peso, y de 0,1% a 2% en peso, basándose en el peso de la sílice.

10 Los catalizadores adecuados adicionales para la reacción alcoxisilano-sílice pueden incluir además compuestos de titanio. Los ejemplos de catalizadores de titanio adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, trimetilsilóxido de titanio, (isopropóxido)<sub>2</sub>(2,4-pentanodionato)<sub>2</sub> de titanio, (butóxido)<sub>2</sub>(2,4-pentanodionato)<sub>2</sub> de titanio, (isopropóxido)<sub>2</sub>(etil-acetoacetato)<sub>2</sub> de titanio, y similares. Una cantidad catalítica del compuesto de titanio puede ser de 0,01% a 5% en peso, de manera adecuada de 0,05% a 3% en peso, y de 0,1% a 2% en peso, basándose en el peso de la sílice.

Se reconoce que los catalizadores adecuados pueden ser mezclas de cualquiera de las categorías y subcategorías anteriores.

15 El compuesto de caucho vulcanizable puede incluir también opcionalmente un agente de protección de sílice no-alcoxisilano sílice tales como, aunque no de forma limitativa, glicoles tales como dietilenglicoles, polietilenglicoles, y similares, ésteres de ácido graso de azúcares C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub> hidrogenados o no hidrogenados, derivados polioxietilenados de ésteres de ácido graso de azúcares C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub> hidrogenados o no hidrogenados, y mezclas de los mismos, o cargas adicionales minerales o no minerales, que se describen con mayor detalle en lo sucesivo. Ejemplos adicionales de agentes de protección de sílice no alcoxisilano se pueden encontrar en las patentes US-6.221.943 y US-6.384.117.

20 Los ésteres de ácido graso ilustrativos de azúcares C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados (p. ej., sorbosa, manosa, y arabinosa) que son de utilidad como auxiliares de dispersión de sílice no de alcoxisilano incluyen, aunque no de forma limitativa, los oleatos de sorbitán, tales como monooleato, dioleato, trioleato y sesquioleato de sorbitán, así como ésteres de sorbitán de laurato, palmitato y estearato de ácido graso. Los ésteres de ácido graso de azúcares C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados son comercializados por ICI Specialty Chemicals (Wilmington, DE) con el nombre comercial SPAN®. Los productos representativos incluyen SPAN® 60 (estearato de sorbitán), SPAN® 80 (oleato de sorbitán), y SPAN® 85 (trioleato de sorbitán). También están también disponibles otros ésteres de ácido graso comerciales, tales como los monooleatos de sorbitán conocidos como Alkamul® SMO; Capmul® O; Glycomul® O; Arlacel® 80; Emsorb® 2500; y S-Maz® 80. Una cantidad útil de estos auxiliares de dispersión de sílice opcionales es de 0,1% a 25% en peso basándose en el peso de la sílice, siendo adecuada de 0,5% a 20% en peso, y siendo también adecuado de 1% a 15% en peso basándose en el peso de la sílice.

30 Los derivados polioxietilenados de los ésteres de ácido graso de azúcares C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados incluyen, aunque no de forma limitativa, polisorbatos y ésteres de sorbitán polioxietilenados, que son análogos a los ésteres de ácido graso de azúcares hidrogenados y no hidrogenados anteriormente indicados, salvo que se introducen grupos óxido de etileno en lugar de cada uno de los grupos hidroxilo. Los ejemplos representativos de derivados de polioxietileno de sorbitán incluyen monooleato de sorbitán POE® (20), Polysorbate® 80, Tween® 80, Emsorb® 6900, Liposorb® O-20, T-Maz® 80, y similares. Los productos Tween® son comercializados por ICI Specialty Chemicals. En general, una cantidad útil de estos auxiliares de dispersión de sílice opcionales es de 0,1% a 25% en peso basándose en el peso de la sílice, siendo adecuada de aproximadamente 0,5% a 20% en peso, y siendo también adecuado de 1% a 15% en peso basándose en el peso de la sílice.

40 Los compuestos de caucho vulcanizable son compuestos con cargas de refuerzo, tales como sílice, o una mezcla de sílice y negro de carbón. Los ejemplos de cargas de refuerzo de sílice adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, sílice amorfa precipitada, sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), sílice pirolizada, silicato de calcio, y similares. Otras cargas adecuadas incluyen silicato de aluminio, silicato de magnesio, y similares. Entre estos, se prefieren sílices hidratadas precipitadas amorfas de procesos por vía húmeda. Estas sílices se denominan de esta forma porque se producen mediante una reacción química en agua, a partir de la cual precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente formando agregados, que a su vez se combinan con menor fuerza formando aglomerados. La superficie específica, medida según el método BET, proporciona la mejor medida del carácter de refuerzo de diferentes sílices. Para las sílices de interés para la presente invención, la superficie específica debería ser de 32 m<sup>2</sup>/g a 400 m<sup>2</sup>/g, en el intervalo de 100 m<sup>2</sup>/g a 250 m<sup>2</sup>/g, siendo preferido, y siendo el más preferido el intervalo de 150 m<sup>2</sup>/g a 220 m<sup>2</sup>/g. El pH de la carga de sílice es generalmente de 5,5 a 7 o ligeramente superior, preferiblemente de 5,5 a 6,8.

45 Algunas de las sílices disponibles en el mercado que se pueden usar incluyen, aunque no de forma limitativa, Hi-Sil® 190, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 215, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243, y similares, producidas por PPG Industries (Pittsburgh, PA). También se encuentran disponibles diversas calidades comerciales útiles de diferentes sílices en Degussa Corporation (p. ej., VN2, VN3), Rhone Poulenc (p. ej., Zeosil® 1165MP), y J.M. Huber Corporation.

55 Los elastómeros se pueden componer con todas las formas de negro de carbón en una mezcla con la sílice. El negro de carbón puede estar presente en cantidades que van de uno a 50 ppc, cinco a 35 ppc. Los negros de carbón pueden incluir cualquiera de los negros de carbón normalmente disponibles producidos comercialmente, pero los que tienen una superficie (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g y, más preferiblemente, al menos 35 m<sup>2</sup>/g hasta 200 m<sup>2</sup>/g o más son los preferidos. Los valores de superficie específica utilizados en esta solicitud se determinan según la norma ASTM D-1765

usando la técnica de bromuro de cetilmetilamonio (CTAB). Entre los negros de carbón útiles se encuentran negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, algunos ejemplos de negros de carbón útiles incluyen negros de horno de superabrasión (SAF), negros de horno de abrasión elevada (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno finos (FF), negros de horno de superabrasión intermedia (ISAF), negros de 5 horno de semirrefuerzo (SRF), negros del canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro y negros de canal conductores. Otros negros de carbón que se pueden utilizar incluyen negros de acetileno. Se puede usar una mezcla de dos o más de los negros anteriores para preparar los productos de negro de carbón de la invención. Los negros de carbón típicos adecuados son N-110, N-220, N-339, N-330, N-351, N-550, N-660, como se denominan según la norma ASTM D-1765-82a. Los negros de carbón utilizados en la preparación de composiciones 10 elastoméricas vulcanizables de la invención pueden estar en forma granulada o en forma de una masa floculante no aglomerada. Preferiblemente, para un mezclado más uniforme, se prefiere el negro de carbón no aglomerado.

Algunas cargas adicionales se pueden utilizar según la presente invención como auxiliares de procesamiento, incluidas cargas minerales, como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado), hidrato de aluminio  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Las micas preferidas 15 contienen principalmente alúmina y sílice, aunque otras variantes conocidas también son útiles. Las cargas adicionales anteriores son opcionales, y se pueden utilizar en la cantidad de 0,5 a 40 ppc, de uno a 20 ppc y, de uno a 10 ppc.

En una realización de la invención, el compuesto vulcanizable de la invención se prepara mediante las etapas de (a) mezclar entre sí a una temperatura de 130°C a 200°C (temperatura de caída) en ausencia de azufre añadido y 20 agentes de curado, un elastómero, una carga de refuerzo que comprende sílice o una mezcla de la misma con negro de carbón, la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi de la presente invención, opcionalmente el agente de acoplamiento que contiene azufre, y opcionalmente un catalizador para una reacción alcoxisilano-sílice; (b) dejar que la mezcla se enfríe por debajo de la temperatura de mezclado; (c) mezclar la mezcla obtenida en la etapa (b), a una temperatura inferior a la temperatura de vulcanización, con un agente de curado y una cantidad eficaz de azufre para conseguir un curado satisfactorio; y (d) curar la mezcla obtenida en la etapa (c). El 25 compuesto normalmente se cura de 140°C a 190°C durante 5 a 120 minutos. La temperatura de caída para mezclar los componentes entre sí también puede ser de 145°C a 190°C o 155°C a 180°C.

La etapa de mezclado inicial puede incluir al menos dos subetapas. Es decir, la mezcla inicial puede comprender las subetapas de (i) mezclar entre sí, a una temperatura de 130°C a 180°C, el elastómero, al menos una parte de la sílice, al menos una parte de los silsesquioxanos modificados con alcoxi, al menos una parte del catalizador 30 opcional, y al menos una parte del agente de acoplamiento que contiene azufre opcional (ii) enfriar la mezcla por debajo de la temperatura de mezclado; y (iii) mezclar la mezcla obtenida en la etapa (ii) con el resto de la sílice, en su caso, el resto, si queda, de los silsesquioxanos modificados con alcoxi, el resto, si queda, del catalizador opcional, y el resto, en su caso, del agente de acoplamiento opcional que contiene azufre, a una temperatura de 130°C a 180°C. Las temperaturas conseguidas en las al menos dos subetapas pueden ser iguales o diferentes 35 entre sí, dentro del intervalo de temperatura. Si el agente de acoplamiento opcional que contiene azufre se utiliza en cualquier subetapa, un intervalo de temperatura adecuado es de 130°C a 180°C.

El método puede incluir además una etapa de segunda molienda en la que no se añade ningún ingrediente a la primera mezcla, ni tampoco se añaden agentes de curado, para reducir la viscosidad del compuesto y mejorar la dispersión de la carga de refuerzo de sílice. La temperatura de caída de la etapa de segunda molienda es de 40 forma típica de 130°C a 175°C, especialmente de 145°C a 165°C.

La etapa final del proceso de mezclado es la adición de agentes de curado a la mezcla, incluida una cantidad eficaz de azufre para conseguir un curado satisfactorio del compuesto final. Opcionalmente, se puede añadir catalizador adicional para promover la reacción entre los silsesquioxanos modificados con alcoxi y la carga de sílice. La temperatura a la que se mezcla la mezcla final debe ser inferior a la temperatura de vulcanización para evitar un precurado no deseado del 45 compuesto. Por lo tanto, la temperatura de la última etapa de mezclado no debe exceder los 120°C y normalmente es de 40°C a 120°C, de forma adecuada de 60°C a 110°C y, especialmente, de 75°C a 100°C.

Basándose en la descripción incluida en la presente memoria, y en los ejemplos de las composiciones de la invención descritas más adelante, un experto en la técnica de la composición del caucho puede determinar fácilmente la cantidad eficaz de azufre necesaria para un curado satisfactorio del compuesto sin experimentación excesiva. El azufre adicional 50 puede tener cualquier forma, incluido azufre soluble, azufre insoluble, o cualquiera de los compuestos donantes de azufre descritos como agentes vulcanizantes a continuación, o mezclas de los anteriores.

La presente invención se puede usar junto con cualquier solución polimerizable o emulsión polimerizable de elastómero. Las técnicas de polimerización en emulsión y en solución son bien conocidas de los expertos en la técnica. Por ejemplo, los monómeros de dieno conjugados, monómeros aromáticos monovinílicos, monómeros de trieno, y 55 similares, se pueden polimerizar aniónicamente para formar polímeros de dieno conjugado, o copolímeros o terpolímeros de monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos monovinílicos (*p. ej.*, estireno, alfa metil estireno y similares) y monómeros de trieno. Así, los productos elastoméricos pueden incluir homopolímeros de dieno a partir del monómero A y copolímeros de los mismos con monómeros aromáticos monovinílicos B. Los homopolímeros de dieno son los preparados a partir de monómeros de diolefina que tienen de cuatro a 12 átomos de carbono. Algunos 60 copolímeros aromáticos de vinilo ilustrativos son los preparados a partir de monómeros que tienen de ocho a 20 átomos

de carbono. Los copolímeros pueden incluir de 99 a 50 por ciento en peso de unidades de dienos y de uno a 50 por ciento en peso de unidades aromáticas de monovinilo o trieno, totalizando el 100 por ciento. Los polímeros, copolímeros y terpolímeros de la presente invención pueden tener un contenido en la microestructura 1,2 comprendido de 10 por ciento a 80 por ciento, donde los polímeros, copolímeros o terpolímeros preferidos tienen un contenido en la microestructura 1,2 de 25 a 65 por ciento, basándose en el contenido de dieno. Los copolímeros elastoméricos son preferiblemente copolímeros aleatorios que son el resultado de la copolimerización simultánea de los monómeros A y B con agentes de aleatorización, como es conocido en la técnica.

Los polímeros de caucho especialmente adecuados para usar en un compuesto elastomérico vulcanizado de la invención incluyen copolímero de estireno/butadieno, poliisopreno, polibutadieno, copolímero de butadieno/isopreno, terpolímeros de butadieno/isopreno/estireno, copolímero de isopreno/estireno, caucho natural, caucho de butilo, caucho de halobutilo, caucho de etileno-propileno-dieno y combinaciones de los mismos.

Los polímeros de dieno conjugado, o copolímeros o terpolímeros de monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos monovinílicos, se pueden utilizar como 100 partes del caucho en un compuesto de material madre para neumáticos, o se pueden mezclar con cualquier caucho de material madre normalmente empleado para neumáticos que incluye caucho natural, caucho sintético y mezclas de los mismos. Los expertos en la técnica conocen bien tales cauchos e incluyen caucho de poliisopreno sintético, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de butadieno-isopreno, polibutadieno, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de silicona, los fluoroelastómeros, caucho acrílico de etileno, copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), cauchos de epiclorohidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno-propileno, y similares. Cuando la composición elastomérica vulcanizable de la presente invención se combina con cauchos convencionales, las cantidades pueden variar ampliamente con un límite inferior que comprende de diez por ciento a 20 por ciento en peso del caucho total. La cantidad mínima dependerá principalmente de las propiedades físicas deseadas.

Los compuestos elastoméricos vulcanizados de la invención se preparan por el método anteriormente descrito. Los expertos en la técnica entenderán fácilmente que el compuesto de caucho estaría compuesto por métodos generalmente conocidos en la técnica de composición del caucho, tales como el mezclado de varios polímero(s) vulcanizable(s) con varios materiales aditivos de uso habitual tales como, por ejemplo, agentes de curado, activadores, retardantes y aceleradores, aditivos de procesamiento, tales como aceites, resinas, incluidas resinas adherentes, plastificantes, pigmentos, cargas adicionales, ácido graso, óxido de cinc, ceras, antioxidantes, anti-ozonantes, y agentes peptizantes. Como saben los expertos en la técnica, dependiendo del uso previsto del material vulcanizable mediante azufre y vulcanizado mediante azufre (caucho), los aditivos anteriormente mencionados se seleccionan y se utilizan habitualmente en las cantidades convencionales, así como otros aditivos convencionales para caucho incluidos, por ejemplo, otras cargas, plastificantes, antioxidantes, agentes de curado y similares, usando equipo de mezclado y procedimientos convencionales para caucho.

Dichas composiciones elastoméricas, cuando se vulcanizan usando condiciones de vulcanización habituales para el caucho, muestran una histéresis reducida, que significa un producto que tiene un mayor rebote, menor resistencia a la rodadura y menor acumulación de calor cuando se somete a estrés mecánico. Se prevén productos tales como neumáticos, correas de transmisión y similares. La disminución en la resistencia a la rodadura es, por supuesto, una propiedad útil para bandas de neumáticos, tanto de tipo radial como de pliegue oblicuo y, de esta forma, las composiciones de caucho vulcanizable de la presente invención se pueden utilizar para formar mezclas madres de bandas para este tipo de neumáticos. Las bandas para neumáticos se pueden fabricar de acuerdo a las construcciones descritas en las patentes US-5.866.171; US-5.876.527; US-5.931.211; y US-5.971.046. La composición también puede usarse para formar otros componentes de neumático elastoméricos, tales como capas de refuerzo de la banda de rodadura, flancos, capas de refuerzo, rellenos de talón, ápice, tira de fijación del talón, inserto de flanco, recubrimiento del alambre, forros y similares.

Las cantidades típicas de resinas adherentes, si se utilizan, comprenden de 0,5 a 10 ppc, normalmente de una a 5 ppc. Las cantidades típicas de auxiliares de composición comprenden de una a 50 ppc. Dichos auxiliares de composición pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos y/o parafínicos. Las cantidades típicas de antioxidantes comprenden de 0,1 a 5 ppc. Los antioxidantes adecuados, tales como difenil-*p*-fenilendiamina, son conocidos de los expertos en la técnica. Las cantidades típicas de anti-ozonantes comprenden de 0,1 a 5 ppc.

Las cantidades típicas de ácidos grasos, si se utilizan, que pueden incluir ácido esteárico, ácido palmítico, ácido linoleico o una mezcla de uno o más ácidos grasos, pueden comprender de 0,5 a 3 ppc. Las cantidades típicas de óxido de cinc comprenden de uno a 5 ppc. Las cantidades típicas de ceras comprenden de una a 2 ppc. Frecuentemente se utilizan ceras microcristalinas. Las cantidades típicas de peptizantes, si se utilizan, comprenden de 0,1 a 1 ppc. Los peptizantes típicos pueden ser, por ejemplo, pentaclorotiofenol y disulfuro de dibenzamidodifenilo.

Los compuestos de caucho reforzados se pueden curar de forma convencional con agentes vulcanizantes conocidos a de 0,1 a 10 ppc. Para una descripción general de agentes de vulcanización adecuados, se puede consultar Kirk-Othmer, Encyclopedic of Chemical Technology, 3ª ed., Wiley Interscience, N.Y. 1982, Vol. 20,

páginas, 365 a 468, particularmente “Agentes de vulcanización y materiales auxiliares”, páginas, 390 a 402. Los agentes de vulcanización se pueden usar solos o en combinación.

5 La vulcanización se lleva a cabo en presencia de un agente de vulcanización de azufre. Los ejemplos de agentes de vulcanización de azufre adecuados incluyen azufre soluble “fabricante de caucho”; agentes de vulcanización donantes de azufre, tales como disulfuro de amina, polisulfuro polimérico o aductos de olefina y azufre; y azufre polimérico insoluble. Preferiblemente, el agente de vulcanización de azufre es azufre soluble o una mezcla de azufre polimérico soluble e insoluble. Los agentes de vulcanización de azufre se usan en una cantidad comprendida de 0,1 a 10 ppc, más preferiblemente de 1,5 a 7,5 ppc, siendo lo más preferido un intervalo de 1,5 a 5 ppc.

10 Los aceleradores se utilizan para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y mejorar las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de la vulcanización usados en la presente invención no están especialmente limitados. Los ejemplos incluyen aceleradores de la vulcanización de tiazol, tales como 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotialilo, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS), N-*terc*-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS), y similares; y aceleradores de vulcanización de guanidina, tales como difenilguanidina (DPG) y similares. La cantidad acelerador de la vulcanización utilizada es de 0,1 a 5 ppc, preferiblemente de 0,2 a 3 ppc.

15 Las bandas de neumáticos que tienen propiedades de tracción mecánica y dinámicas viscoelásticas mejoradas, y que comprenden al menos un componente producido a partir del compuesto elastomérico vulcanizado con azufre de la invención muestran una dispersión de sílice mejorada, tracción sobre piso húmedo y nieve mejorada, menor resistencia a la rodadura, mayor rebote y una menor histéresis en neumáticos que contienen estos compuestos.

### Ejemplos

20 Los siguientes ejemplos ilustran métodos de preparación de silsesquioxanos modificados con alcoxi representativos, y compuestos de caucho y componentes de neumáticos que los contienen. Sin embargo, no se pretende que los ejemplos sean limitantes, ya que otros silsesquioxanos modificados con alcoxi se pueden preparar según los métodos descritos. Además, los métodos son meramente ilustrativos, y los expertos en la técnica pueden determinar otros métodos para preparar los silsesquioxanos modificados con alcoxi, y otros compuestos de caucho, incluidas diferentes formulaciones de composición, sin separarse del alcance de la invención descrita y reivindicada en la presente memoria.

25 En los ejemplos siguientes, los pesos de las fórmulas del silano original y del silsesquioxano perfecto que se esperaría obtener a partir de la reacción de hidrólisis total son los siguientes:

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
octilo	triclora	247,7	165,31
3-mercaptopropil	trimetoxi	196,3	127,23
3-cloropropil	trietoxi	240,8	129,62
octanoil 3-mercaptopropil	trietoxi <sup>a</sup>	364,6	253,44
fenilo	trietoxi	198,3	129,17

<sup>a</sup> NXT™

Estos valores se usaron junto con las fracciones molares de los silanos cargados para determinar el rendimiento teórico aproximado de un AMS deseado.

30 En cada uno de los ejemplos siguientes, la cantidad de trialcoxisilano en cada uno de los productos de AMS y/o co-AMS definitivos se midió por la cantidad de alcohol recuperable del producto, según el método publicado en Rubber Chemistry & Technology 75, 215 (2001). En resumen, una muestra del producto se trató 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)

35 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.

De un modo similar, en los ejemplos que ilustran los compuestos de caucho fabricados con los productos de AMS o co-AMS y carga de sílice, la cantidad del trialcoxisilano sin reaccionar se determinó a partir de muestras del caucho tras composición y procesamiento posterior, y expresado como porcentaje del peso del alcohol obtenido. La cantidad de alcohol potencialmente disponible para su liberación en el entorno como COV se determinó por sustracción. Por ejemplo,

40 un agente de dispersión de sílice convencional, el octil trietoxisilano (OTES), libera 50,2 por ciento en peso de alcohol tras completar la hidrólisis. El alcohol potencialmente liberado como COV durante la composición no supera 50,2% veces el %OTES en el compuesto de caucho menos la cantidad de alcohol liberado mediante la hidrólisis de la muestra de caucho tras la composición. Se usaron métodos de sustracción similares para calcular los COV liberados de los productos AMS

45 durante la composición, y para determinar los COV potencialmente liberados tras el procesamiento posterior.

## Ejemplo 1

## Preparación de silsesquioxano modificado con n-Octil alcoxi (Octil-AMS)

- 5 En tres reacciones independientes, se añadieron 11,06 g (40 mmol) de octiltrietoxisilano (OTES) a 155 ml de metanol que contenían 6,5 ml de ácido clorhídrico 12 N (A) (78 mmol) a 25°C con agitación, (B) a 25°C sin agitación, y (C) a 60°C sin agitación. Cada una de estas reacciones proporcionó rendimientos de producto prácticamente idénticos después de 16 h. La mayoría del producto (~90%) se aisló mediante separación de la capa inferior con un embudo de separación. El ~10% del material restante se extrajo con agua y ciclohexano, y se secó a 50°C y 0,01 kPa (0,1 mm de Hg) de vacío durante al menos 6 horas. Un resumen de estas reacciones se indica en la **Tabla 1**.

Tabla 1

Ejemplo 1: Resumen de reacción			
Número de muestra	1-A	1-B	1-C
OTES, g	11,06	11,05	11,06
MeOH, g	121,84	121,74	121,74
HCl 12 N, g	8,04	7,69	7,38
Producto separado a partir del alcohol, g	6,1	5,84	6,23
Producto en la capa de alcohol, g	0,67	0,88	0,41
Rendimiento aproximado total, %	102	102	101

- 10 Un análisis de las muestras de los productos individuales según el porcentaje en peso (%) de alcohol (ROH) que se puede liberar mediante hidrólisis se presenta en la **Tabla 2**. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y los datos de los espectros de RMN de <sup>29</sup>Si mostraron que los productos eran esencialmente mezclas idénticas de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen grupos alcoxisililo similares retenidos y, por tanto, no tienen una estructura POSS.

Tabla 2

Ejemplo 1: Análisis de muestra			
Número de muestra	1-A	1-B	1-C
<b>Etanol hidrolizado a partir de</b>			
Producto en la fase inferior, %	0,29	0,27	0,22
Producto de extracción, %	0,2	0,057	0,22
Productos combinados, %	0,28	0,25	0,22
<b>Metanol hidrolizado a partir de</b>			
Producto en la fase inferior, %	4,8	3,7	3,3
Producto de extracción, %	1,4	0,59	7,2
Productos combinados, %	4,56	3,37	3,42

- 15 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la alta velocidad de reacción y la separación de fases del producto impidieron la síntesis de una estructura POSS en jaula cerrada. Las preparaciones adicionales ilustradas en los ejemplos siguientes mostraron que el tipo de alcohol utilizado, la presencia y la cantidad del agua añadida, el uso de un grupo organosiloxano diferente, y el tipo y nivel de catalizador, podrían controlar la producción de este tipo de producto.

## Ejemplo 2

- 20 Preparación de silsesquioxano modificado con n-Octil alcoxi (Octil-AMS) mediante síntesis semicontinua

En este ejemplo, 375 ml de etanol absoluto, 17,9 ml de ácido clorhídrico 12 N (0,215 mol) y 27,64 g (0,100 mol) de OTES se mezclaron en un embudo de separación de 1 l y se dejó reposar a 25°C. A medida que el producto se elimina, se añadieron más trialcoxisilano y agua, como se indica en la **Tabla 3**.

- 25 La reacción lenta inicial en etanol se aceleró mediante la adición de agua con la segunda adición de trialcoxisilano. Además, el rendimiento de cada etapa aumentó con la concentración de los reactivos y el tiempo de reacción. Todas las muestras se secaron en un horno de vacío caliente (25°C a 45°C) durante al menos 1 h a

0,01 kPa (0,1 mm de Hg) para eliminar todas las trazas de disolvente alcohólico residual. No se utilizó catalizador o disolvente etanólico residual en la preparación posterior.

- 5 Se indica el porcentaje de alcohol remanente en diferentes etapas. En particular, el % en peso de etanol disponible tras la hidrólisis en el reactivo de partida, OTES, es 50,2%. En la muestra 2C solamente quedaba un 2,8%, en la muestra 2I solamente quedaba un 2,2%, el producto combinado 2A a 2K (2L) contenía solamente un 3,5% de etanol remanente, y el producto extraído 2M contenía solamente 2,8% de etanol remanente, mostrando de esta forma la eficacia de este procedimiento para eliminar el alcohol del producto AMS deseado.

Tabla 3

Ejemplo 2: Preparación de AMS con 375 ml de etanol y 17,9 ml de HCl 12 N (215 mmol)							
Muestra n.º	OTES (g)	Agua (ml)	Tiempo (h)	Producto (g)	TY <sup>a</sup> (g)	% de TY <sup>a</sup>	% EtOH
2A	27,64	0	74	3,16	16,53	19,1	
2B	27,65	13,43	24	8,97	16,65	54,3	
2C	27,20	5	20	13,93	16,26	85,7	2,8
2D	26,71	4	8	8,68	15,97	54,4	
2E	27,25	2,78	16	9,54	16,29	58,6	
2F	27,72	2,82	8	10,98	16,57	66,3	
2G	27,83	2,88	16	20	16,64	120,2	
2H	26,96	2,77	8	10,68	16,12	66,3	
2I	51,51	5,79	62	42,27	30,8	137,3	2,2
2J	55,99	5,94	24	23,37	33,48	69,8	
2K			24	4,39			
2L (2A a 2K)				155,97	195,19	79,9	3,5
2M	Extracto			28,62			2,8
2N (Total)				184,59	195,19	94,6	

<sup>a</sup> TY es rendimiento teórico.

- 10 Se determinaron los espectros RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, y <sup>29</sup>Si de RMN y la Muestra 2L. Para facilitar la caracterización, los espectros de RMN de <sup>29</sup>Si se muestran en las **Figuras 1 y 2**, respectivamente, y se tabulan en la **Tabla 6**. En particular, el espectro de RMN de <sup>29</sup>Si de la Muestra 2L indicó que el producto es una mezcla de **octiltrietoxisilano** parcialmente hidrolizado.

Ejemplo 3

Uso de Octiltriclorosilano

- 15 Se usó el procedimiento del Ejemplo 2, salvo que no se añadió ácido clorhídrico, y el OTES se sustituyó por octiltriclorosilano (OTCS) y agua. Los datos de la **Tabla 4** ilustran el peso estimado del producto formado en función del tiempo, y el total final obtenido después de otras dos adiciones de OTCS.

Tabla 4

Ejemplo 3: Preparación de AMS con 375 ml de etanol y octiltriclorosilano (OTCS)							
Muestra n.º	OTCS (g)	Agua (ml)	Tiempo (h)	Producto (g) (acumulado)	TY <sup>a</sup> (g)	% de TY <sup>a</sup>	% EtOH
3A	24,80	15,5	3	0		0	
			3,75	0,4		2,4	
			4,75	2,88		17,4	
			5,75	3,7		22,4	
			20,75	7,77	16,55	46,9	4,39
3B	24,80	2,7	0,5	0,08		0,5	

Ejemplo 3: Preparación de AMS con 375 ml de etanol y octiltriclorosilano (OTCS)							
Muestra n.º	OTCS (g)	Agua (ml)	Tiempo (h)	Producto (g) (acumulado)	TY <sup>a</sup> (g)	% de TY <sup>a</sup>	% EtOH
			1	2,56		15,6	
			1,75	17,92		108,3	
			3,25	19,24		116,2	
			18	25,13	16,55	151,8	
<b>3 A y B</b>				32,9	33,1	99,4	6,76

<sup>a</sup> TY es rendimiento teórico.

En este ejemplo, se obtuvo un producto similar al del Ejemplo 2 usando el precursor OTES (OTCS) y etanol acuoso. Esto se demostró mediante los espectros RMN de <sup>29</sup>Si ilustrados en la **Figura 3** y el análisis de alcohol en la **Tabla 4**. La velocidad de reacción aumentó a medida que el silano se hidrolizaba para generar el catalizador de ácido clorhídrico.

#### Ejemplo 4

- 5 Preparación de la funcionalidad de mercaptopropilo al 10% en moles en el silsesquioxano modificado con n-octil alcoxi (co-AMS)

La mezcla del disolvente de reacción del Ejemplo 3 se trató adicionalmente con otra carga de 23,09 g de OTCS, 3 ml de agua y 1,58 g (8 mmol) de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPS) para incorporar 10% en moles de la funcionalidad mercaptopropilo. En la **Tabla 5** se muestra un resumen del producto separado por fases que se obtuvo en función del tiempo.

10

Tabla 5

Ejemplo 4: Resumen del producto separado por fases								
Silano	Si (mol)	Si (g)	Vol. (cc)	Agua (cc añad.)	Tiempo (h)	Fase inf. (g)	TY (g)	% de TY
Octil tricloro	0,093	23,09	375	3	0,5	0,08	16,44	0,5
					1	2,95		17,9
					1,5	7,96		48,4
					2	13,34		81,1
					2,75	14,42		81,7
					65,75	18,8		114,4

Como se ilustra en la **Figura 4**, el espectro del RMN del <sup>29</sup>Si fue coherente con las preparaciones anteriores de un silsesquioxano de cadena abierta, y los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C verificaron la incorporación del MPS.

#### Ejemplo 5

- 15 Uso de catalizadores básicos

##### Niveles altos de hidróxido de sodio (5A)

El procedimiento del Ejemplo 2 se usó con OTES (0,1 mol), salvo que el catalizador de ácido clorhídrico se sustituyó por una solución de hidróxido de sodio (0,228 mol). Usando este procedimiento, la sal sódica del siloxano hidrolizado se formó rápidamente durante la noche. Este producto se aisló a continuación mediante una mezcla de reacción de neutralización y extracción con ciclohexano. Como se ilustra en la **Tabla 6**, se obtuvo un elevado rendimiento, que mostró un espectro de RMN del <sup>29</sup>Si que indica un mayor nivel de productos de condensación ciclados complejos. El nivel de etanol retenido fue 0,251%.

20

##### Niveles catalíticos de hidróxido de sodio (5B)

Usando un nivel catalítico de hidróxido de sodio (0,63 mmol), se formó menos cantidad de la sal de sodio insoluble durante una reacción de 72 horas. El análisis, realizado como anteriormente para (5A), proporcionó resultados prácticamente idénticos para rendimiento y estructura. Sin embargo, la RMN del <sup>29</sup>Si indicó que se produjo una mezcla de productos de condensación algo diferente.

25

DBU, una base orgánica fuerte (5C)

5 El procedimiento de (5A) anterior se repitió salvo que se usaron 3 g (2,07 mmol) de DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno) como catalizador. Se obtuvo un producto con aspecto de gel, que se volvió líquido tras extracción con ciclohexano y ácido clorhídrico. El rendimiento fue de aproximadamente 90% después del secado al vacío. El análisis mediante RMN mostró espectros similares al (5A) anterior y se identificó un 1,68% de etanol mediante la hidrólisis total.

Ejemplo 6

Uso de 3-cloropropil trietoxisilano

10 El uso de 3-cloropropil trietoxisilano (CPS) como el siloxano reactivo como en el Ejemplo 2 proporcionó una solución homogénea después de 26 horas. La adición de más agua para aumentar la mezcla de reacción a 30% proporcionó la separación de fases deseada a aproximadamente la misma velocidad que las preparaciones anteriores de siloxanos fuertemente concentrados. Se midió un nivel de alcohol de 0,615%, y una RMN del  $^{29}\text{Si}$  comparable a otras condensaciones catalizadas por ácido.

Ejemplo 7

Conversión parcial del producto de condensación de CPS a una funcionalidad mercapto bloqueada

15 Se preparó una solución sódica de ácido tioacético añadiendo 5,44 ml de ácido tioacético (5,81 g, 0,764 mol) a 28,5 ml de etóxido sódico al 21% en etanol (24,74 g, 74 mmol) que se había enfriado a 0°C. El pH se ajustó con los reactivos al intervalo 7 a 8. A esta solución se añadieron 50 ml de una solución de tetrahidrofurano (THF) enfriada que contenía 22 g (0,169 mol) del producto de condensación de CPS del Ejemplo 6. Después de calentar a temperatura ambiente, el acetyl mercaptopropil siloxano parcialmente convertido (~ 50%) bloqueado deseado se  
20 obtuvo mediante extracción con agua y ciclohexano.

Ejemplo 8

Síntesis de AMS usando un mercaptoalcoxisilano bloqueado (10%) y octil trialcoxisilano

25 En un procedimiento similar al del Ejemplo 2, 43,69 g (0,157 mol) de OTES, 5,73 g (16 mmol) de NXT™ (Crompton Greenwich, CT) que es un octanoil 3-mercaptopropil trietoxisilano, y 26,8 ml (0,322 mol) de ácido clorhídrico 12 N se añadieron a un embudo de separación de 1 l. Tras reposar a temperatura ambiente durante la noche, la fase inferior se separó y se secó al vacío para dar un rendimiento de 96% del siloxano de condensación simultánea esperado a partir de los reactivos. El análisis mostró un 4,04% de etanol tras completar la hidrólisis. La RMN fue coherente con las anteriores preparaciones catalizadas con ácido. El producto resultante fue un mercaptopropil AMS bloqueado con octil-co-octanoilo (co-AMS-Oct-Mer).

30 Ejemplo 9

Preparación de un condensado simultáneo de mercaptosilano y alcoxisilano bloqueado en un 33%

27,67 g (0,10 mol) de OTES y 18,38 g (50 mmol) de NXT™ se añadieron a la mezcla disolvente obtenida en el Ejemplo 8. Durante la noche, se completó la conversión al condensado simultáneo del 33% esperado.

Ejemplo 10

35 Preparación del condensado simultáneo a partir del 10% de MS en OTES

Usando los procedimientos del Ejemplo 9, 52,65 g (0,190 mol) de OTES y 4,05 g (21 mmol) de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MS) se añadieron a un embudo de separación de 1 l que contenía 675 ml del disolvente de reacción y un catalizador de ácido clorhídrico. Tras reposar durante la noche, el condensado simultáneo que contenía 10% en moles de MS se aisló y se secó. El análisis mostró que se pudo obtener un 4,31% de etanol tras  
40 completar la hidrólisis. El espectro de RMN mostró el producto esperado.

Ejemplo 11

Preparación del condensado simultáneo a partir del 10% de MS en feniltrietoxisilano

45 En un procedimiento similar al del Ejemplo 2, 49,11 g (0,248 mol) de feniltrietoxisilano (PTMS), 6,42 g (33 mmol) de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MS), 100 ml de agua y 26,8 ml (0,322 mol) de ácido clorhídrico 12 N se añadieron a un embudo de separación de 1 l con 560 ml de etanol absoluto. No se produjo separación de fases durante la noche. Se añadieron 150 ml de agua adicionales para proporcionar una suspensión lechosa del condensado. Tras sedimentar a temperatura ambiente durante la noche, la fase inferior se separó y se secó al vacío para dar un rendimiento de ~ 95% del siloxano de condensación simultánea esperado a partir de los reactivos.

## Ejemplo 12

Preparación del condensado simultáneo a partir del MS en octiltriclorosilano

En un procedimiento similar al del Ejemplo 3, 23,09 g (0,100 mol) de octil triclorosilano, 1,58 g (8 mmol) de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MS), y 18,5 ml de agua se añadieron a un embudo de separación de 1 l con 375 ml de etanol. Tras agitar, el producto deseado se formó lentamente como un material turbio insoluble que posteriormente se separó en fases hacia el fondo del embudo. Después de 3 días, ambas capas eran transparentes, y el producto se aisló con una pequeña cantidad del disolvente de reacción para proporcionar 20,65 g del octil-co-mercaptopropil AMS inodoro. El secado al vacío a 0,006 kPa (0,05 mm Hg) con calentamiento a 50°C durante 16 horas proporcionó un producto exento de ácido y exento de alcohol. El espectro de RMN del producto fue el esperado. El producto era octil-co-mercaptopropil AMS (co-AMS-Mer).

## Ejemplo 13

Análisis mediante RMN del <sup>29</sup>Si de los productos de condensación de siloxano condensado

Los productos obtenidos en los ejemplos anteriores son productos de condensación de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen gran cantidad de estructuras y, de este modo, no se pueden identificar mediante un espectro de un componente puro. Sin embargo, la intensidad de la RMN del <sup>29</sup>Si en partes por millón (ppm) en diferentes regiones se puede usar para caracterizar la distribución de los productos de condensación. A fines comparativos, los espectros, que abarcan un intervalo de -47 a -77 ppm, se dividieron por su contenido en secciones de 5 ppm cada una, y se compararon con las estructuras POSS más perfectas obtenidas o notificadas en la bibliografía. Esta comparación se ilustra en la **Tabla 6**.

Tabla 6

Ejemplo 13: Análisis mediante RMN del <sup>29</sup> Si							
<u>Intervalo, ppm</u>	<u>-47 a -52</u>	<u>-52 a -57</u>	<u>-57 a -62</u>	<u>-62 a -67</u>	<u>-67 a -72</u>	<u>-72 a -77</u>	<u>Descripción</u>
<b>Ejemplo n.º Comparación</b>	0,2	0,7	4,8	5,9	88,3	0,1	POSS
<b>1</b>	3,8	31,6	37,8	21,2	5,3	0	Matraz HCl
<b>2L</b>	3,1	27,4	32,4	30,8	5,9	0,3	HCl emb. sep.
<b>2N</b>	1,1	34,7	30	26,9	7,2	0,2	HCl emb. sep.
<b>3</b>	1,4	26,2	36	27,6	8,8	0	SiCl <sub>3</sub>
<b>4</b>	1,9	23,1	39,6	27	8,4	0	SiCl <sub>3</sub> co MPS
<b>5A</b>	1,3	18,8	20,5	23	36,2	0,2	NaOH
<b>6</b>	0	8,5	20,8	49,6	20,9	0,2	R=CIPr
<b>8</b>	0,6	28,8	25,3	35,6	7,5	2,1	10% co NXT
<b>9</b>	0,2	23,9	24,4	37,6	13,8	0	33% co NXT
<b>5C</b>	0,3	9,5	13,4	46	30,7	0,2	DBU

Las estructuras POSS (silsesquioxano oligomérico poliédrico) cerradas puras pueden observarse como compuestas de señales a menos de -67 ppm y representan anillos puros que contienen 8 y 10 átomos de silicio. No existen grupos alcoxisilano remanentes en la estructura POSS pura. Los desplazamientos químicos en la RMN superiores a -67 ppm se atribuyen a la gran cantidad de estructuras que se pueden obtener a partir de la condensación de un trialcoxisilano consigo mismo. Estas estructuras tienen una disposición oligomérica abierta, donde parte del alcoxisilano remanente actúa como una característica de control estructural para evitar la formación de una disposición POSS de los átomos de silicio y oxígeno muy estable y no reactiva. Es decir, las estructuras oligoméricas abiertas obtenidas en la presente invención contienen cantidades residuales de alcoxisilanos que siguen siendo reactivos. Los datos de RMN en el intervalo de -67 a -72 y de -72 a -77 para dichas estructuras representa el desplazamiento de la frecuencia de los átomos de Si dependiendo del catalizador y/o el grupo R utilizado. Estas estructuras seguirán siendo estructuras abiertas que contienen alcoxisilanos residuales, y estas frecuencias no representan estructuras POSS cerradas.

## Ejemplo 14

Evaluación de AMS en un caucho reforzado con sílice

El producto AMS preparado en el Ejemplo 2 se evaluó para su uso en una composición de caucho. Se formaron tres mezclas madre de caucho con sílice y AMS (mezcla madre 1), OTES (mezcla madre de comparación 2), o sin

aditivo de acoplamiento de sílice o de dispersión de sílice (mezcla madre de comparación 1), según las formulaciones ilustradas en la **Tabla 7**.

5 Todas las cargas se relacionan como partes por cien partes de caucho (ppc). Las temperaturas de caída de las etapas de mezclado fueron las siguientes: lote maestro 1, 160°C; segunda molienda, 155°C; y final, 110°C. Todas las mezclas madre finales compuestas se laminaron y posteriormente se templaron a 171°C durante 15 minutos. Las condiciones de templado utilizadas se seleccionaron para ser similares a las condiciones de curado convencionales.

Tabla 7

Ejemplo 14: Composición de caucho	
Ingrediente	Cantidad (ppc)
<b>Lote maestro 1</b>	
Caucho de estireno-butadieno en solución <sup>a</sup>	100
Sílice precipitada	65
<i>n</i> -octil trietoxisilano, OTES	variado
<i>n</i> -Octilsililsesquioxano (AMS)	variado
Aceite aromático	20
Cera	1,7
Antioxidante <sup>b</sup>	0,95
<b>Final</b>	
Azufre	2,8
Acelerador <sup>c</sup>	1,17
Óxido de cinc	1,94
Retardador <sup>d</sup>	0,25
Ácido esteárico	1,56
Difenilguanidina	0,39
<sup>a</sup> SSBR (23,5% de estireno, T <sub>g</sub> -36°C, ML <sub>4</sub> 58); <sup>b</sup> N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil- <i>p</i> -fenilendiamina (6PPD); <sup>c</sup> N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) <sup>d</sup> N-(Ciclohexiltio)ftalimida (PVI)	

## Ejemplo 15

10 Se realizó una determinación del contenido de alcohol para las mezclas madre en verde (sin curar) y curadas. La cantidad de alcohol emitida como COV durante la composición de las mezclas madre en verde se obtuvo restando la cantidad de alcohol remanente en cada una de las mezclas madre en verde de la cantidad teórica de alcoxilano que se pudo hidrolizar a alcohol inicialmente introducido en los compuestos mediante el agente de dispersión de sílice utilizada. Como se ilustra por los resultados de la **Tabla 8**, la mezcla madre 2 de comparación en verde que contiene OTES retuvo aproximadamente 50% de alcoxilano que se pudo hidrolizar a alcohol después de la composición. El alcohol emitido como COV durante la composición de la mezcla madre que contiene OTES representa aproximadamente el 0,933% de la muestra.

15 Por el contrario, el producto AMS original del Ejemplo 2 retuvo menos de 3,5% de alcohol disponible cuando se introdujo en la mezcla de composición. Como se ilustra en la **Tabla 8**, el alcoxilano que se pudo hidrolizar a alcohol en la mezcla madre 3 fue solamente el 4% del que se pudo obtener de la mezcla madre 2. Por lo tanto, la cantidad de alcohol emitido como COV durante la composición era poco importante. Además, las mezclas madre en verde que contienen AMS no tienen alcohol adicional disponible para su liberación como COV durante el procesamiento posterior del caucho en componentes para neumáticos.

20 Como se describe en los ejemplos siguientes, no solamente el uso del producto de AMS resolvió el problema de las emisiones de COV adicionales durante el procesamiento de los productos de caucho, el AMS también se comportó bien como agente dispersante de sílice, proporcionando propiedades físicas mejoradas a las mezclas madre que contienen este compuesto.

25

Tabla 8

Ejemplo 15: Propiedades del caucho compuesto con sílice y los agentes de blindaje			
Agente de blindaje	Mezcla madre 1 de comparación (ppc)	Mezcla madre 2 de comparación: OTES (ppc)	Mezcla madre 1: AMS (Ex 2L) (ppc)
Alquil alcoxisilano (OTES)	0	6,65	0
<i>n</i> -Octilsililsesquioxano (AMS)	0	0	4,10
Alcohol que se pudo liberar mediante hidrólisis de la formulación		1,598%	0,044%
<b>Alcohol/emisión de COV</b>			
Alcohol del alcoxisilano en la mezcla madre en verde que se pudo hidrolizar	0	0,665%	0,012%
Alcohol emitido como COV a partir de mezclas madres de caucho (durante la composición)	0	0,933%	0,032%
<b>Propiedades físicas</b>			
ML <sub>4</sub> a 130°C	>222	52	58
$\delta(\Delta G')$ , MPa de mezclas madres templadas	6,68	1,92	3,23
% Rebote a 50°C	52,0	35,4	41,8
G' a -20°C, MPa	75,61	33,57	42,99
G' a 25°C, MPa	17,25	5,14	6,89
G' a 50°C, MPa	14,33	4,00	5,36
tan $\delta$ del barrido en temperatura a 0°C	0,2024	0,3270	0,2948
tan $\delta$ del barrido en temperatura a 50°C	0,0806	0,1605	0,1347
Ensayo de compresión MTS, tan $\delta$ a 0°C	0,1016	0,2774	0,2348
Ensayo de compresión MTS, tan $\delta$ a 50°C	0,0471	0,2187	0,1579
$\Delta G'$ (0,25%-14,5% E) a 50°C, MPa	8,49	1,99	2,59

## Ejemplo 16

5 Las mezclas madre en verde preparadas como en el Ejemplo 14 se caracterizaron por su viscosidad Mooney (ML<sub>4</sub>). La medición de la viscosidad Mooney se realizó a 130°C usando un rotor grande, y se registró como el par cuando el rotor ha girado durante 4 minutos. Las mezclas madre se precalentaron a 130°C durante 1 minuto antes de arrancar el rotor.

10 Como se ilustra en la **Tabla 8**, la mezcla madre 1 de caucho que contenía AMS tuvo una viscosidad Mooney comparable a la de la mezcla madre 2 de comparación que contenía OTES, lo que ilustra que AMS se comportaba de forma comparable a OTES como agente de blindaje de sílice durante el mezclado del compuesto. Una viscosidad Mooney reducida del compuesto es una ventaja porque proporciona mejor procesabilidad y manejo, especialmente durante el proceso de extrusión. La mezcla madre 1 de comparación no contenía un agente de acoplamiento de sílice o un agente de blindaje de sílice, dando como resultado una viscosidad Mooney demasiado alta para su procesamiento.

15 Las propiedades mecánicas y dinámicas viscoelásticas de las mezclas madre curadas se obtuvieron a partir de ensayos de tracción y barrido en temperatura usando un analizador dinámico reométrico (Rheometrics Inc.). En particular, el módulo de almacenamiento (G') a -20°C, 25°C y 50°C, y los valores de tan  $\delta$  a 0°C y 50°C se obtuvieron mediante ensayos de barrido en temperatura realizados a una frecuencia de 5 hertzios (31,4 radianes/segundo) usando una deformación de 0,5% para temperaturas comprendidas de -100°C a -30°C y una deformación 2+% para temperaturas comprendidas de -30°C a +100°C. El barrido de deformación se realizó a 0°C y 50°C con una frecuencia de 0,5 Hz y un barrido de deformación de 0,25% a 14,75% E.

20 La mezcla madre que contiene AMS tuvo un valor tan  $\delta$  a 50°C inferior a otras mezclas madre que contienen OTES, indicando menor histéresis y una mejor resistencia a la rodadura en las bandas fabricadas con estas mezclas.

Las propiedades de histéresis de las mezclas madre de caucho también se evaluaron mediante ensayos de compresión dinámica ( $\tan \delta$  a 0°C y 50°C) usando un MTS Elastomer Tester (MTS Inc.). La geometría de la muestra para el ensayo de compresión dinámica es un botón cilíndrico de 9,5 mm de diámetro por 15,6 mm de longitud. La muestra se comprimió bajo una carga estática de 2 kg antes de someterse a ensayo a 1 Hz con una carga de compresión dinámica de 1,25 kg. Los resultados de estos ensayos fueron similares a los utilizados durante el barrido en temperatura. La mezcla madre que contiene AMS tuvo un valor  $\tan \delta$  a 50°C inferior a las mezclas madre que contienen OTES, confirmando la histéresis reducida y la mejor resistencia de rodadura obtenidas anteriormente.

Un buen agente de acoplamiento o de dispersión de sílice debería dispersar la sílice durante la composición y estabilizar la morfología de la carga durante el almacenamiento y el curado de los compuestos. Por lo tanto, las tres mezclas madre se examinaron para determinar la floculación de la carga (el efecto Payne,  $\Delta G'$ ) antes y después de templarse a 171°C durante 15 minutos. Los efectos Payne de las mezclas madre sin curar se obtuvieron a partir de ensayos de barrido en deformación de las tres mezclas madre usando un equipo Rubber Process Analyzer (Alpha Technologies, Inc.), realizado a 50°C a una frecuencia de 0,1 Hz, y un barrido en deformación de 0,25% a 1000%. Los compuestos de caucho templados se enfriaron a 40°C durante 30 minutos antes de realizar el ensayo de barrido en deformación.

El comportamiento de floculación de la carga en todas las mezclas madre se evaluó por examen del cambio en el efecto Payne,  $\delta$  ( $\Delta G'$ ), en las mezclas madre sin productos de curado, antes y después del templado térmico, donde  $\delta$  ( $\Delta G'$ ) se define como el  $\Delta G'$  (con templado térmico) menos en  $\Delta G'$  (sin templado térmico). El templado térmico a 171°C durante 15 minutos simuló el historial térmico que se encuentra normalmente durante la vulcanización.

El  $\Delta G'$  se entiende bien como una medida de la reticulación de la carga. La medición de  $\delta$  ( $\Delta G'$ ) permite la valoración del incremento neto en la floculación de la carga tras el templado, y el grado de enlaces polímero-carga fuertes e hidrofobación de la sílice (blindaje) antes del templado. Cuanto mayor sea el grado de interacción polímero-carga y blindaje con sílice en el caucho, menos cantidad de carga floculará durante el calentamiento.

El efecto Payne sobre la mezcla madre que contiene AMS y la mezcla madre que contiene OTES es comparable y aceptable y significativamente menor que el de la mezcla madre del comparador que no contiene aditivo de dispersión de sílice. El AMS puede considerarse un equivalente de OTES como agente de blindaje.

Como se ilustra en la **Tabla 8**, y se ha descrito anteriormente, la mezcla madre que contiene AMS y la mezcla madre que contiene OTES tienen propiedades mecánicas y viscoelásticas dinámicas comparables, con la excepción inesperada y deseable de que la mezcla madre que contiene AMS tiene una histéresis reducida según se mide por la  $\tan \delta$  a 50°C.

#### Ejemplo 17

Evaluación de compuestos Co-AMS-Mercapto y un catalizador de imidazol en cauchos con relleno de sílice

Los productos obtenidos en los Ejemplos 8 y 10, mercaptopropil AMS bloqueado con octil-co-octanoilo (co-AMS-Oct-Mer) y AMS octil-co-mercaptopropilo (co-AMS-Mer), respectivamente, se mezclaron con mezclas madre de caucho. En este ejemplo, el uso de un catalizador, imidazol, que promueve la reacción entre el silsesquioxano modificado con alcoxi y la carga de sílice, también fue evaluado. Los ingredientes de los compuestos de caucho se relacionan en la **Tabla 9**, así como las temperaturas de caída para el lote principal, remolienda y etapas finales. Todas las mezclas madre finales compuestas se laminaron y posteriormente se templaron a 171°C durante 15 minutos.

#### Ejemplo 18

Se evaluó la procesabilidad de los compuestos de caucho examinando la viscosidad Mooney del compuesto y las propiedades de curado. La viscosidad Mooney se determinó como se describe en el Ejemplo 15. El  $t_5$  es el tiempo necesario para aumentar 5 unidades Mooney durante la medición de la puntuación Mooney. Se utiliza como índice para predecir lo rápidamente que aumentará la viscosidad del compuesto durante procesos tales como la extrusión. Se usó el reómetro MD2000 de Monsanto para caracterizar el proceso de curado de la mezcla madre en condiciones de una frecuencia de 1,67 Hz y una deformación de 7% a 160°C. Se obtuvieron de esta forma los  $t_{s2}$ ,  $t_{10}$  y  $t_{90}$ , los tiempos en los que el par aumenta a 2%, 10% y 90%, respectivamente, del aumento total del par durante el proceso de curado. Estos tiempos se utilizan para predecir lo rápidamente que la viscosidad se acumula ( $t_{s2}$ ,  $t_{10}$ ) y la velocidad de curado ( $t_{90}$ ) durante el proceso de curado.

El valor Mooney del compuesto ( $ML_4$ ) y las características de curado de las mezclas madre se ilustran en la **Tabla 10**. La adición del catalizador de imidazol redujo el  $ML_4$  y mejoró el  $t_{90}$  de las mezclas madre que contenían co-AMS 3 y 5, en comparación con las mezclas madre que contenían co-AMS 2 y 4 que no contenían el imidazol.

Tabla 9

Ejemplo 18: Composiciones de caucho					
Ingrediente	Mezcla madre 3 de comparación: S2 Silano (ppc)	Mezcla madre 2: co-AMS-mercaptopropil-octilo (Ej. 10) (ppc)	Mezcla madre 3: co-AMS-mercaptopropil-octilo (Ej. 10)/Imidazol (ppc)	Mezcla madre 4: co-AMS-bloqueado-mercaptopropil-octilo (Ej. 8) (ppc)	Mezcla madre 5: co-AMS-bloqueado-mercaptopropil-octilo (Ej. 8)/Imidazol (ppc)
<b>Lote maestro 1</b>					
Caucho natural	25	25	25	25	25
Caucho de estireno-butadieno en solución <sup>1</sup>	75	75	75	75	75
Sílice precipitada	30	30	30	30	30
Negro de carbón	35	35	35	35	35
Aceite nafténico	15	13,5	13,5	13,5	13,5
Agente de acoplamiento de disulfano sílice <sup>2</sup>	2,64	0	0	0	0
co-AMS-mercaptopropil-octilo (Ej. 10)	0	2,35	2,35	0	0
co-AMS-bloqueado-mercaptopropil-octilo (Ej.8)	0	0	0	2,11	2,11
Imidazol	0	0	1	0	1
Cera	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Antioxidante <sup>3</sup>	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
(Temperatura de caída)	154°C	160°C	160°C	160°C	160°C
<b>Segunda molienda</b>					
(Temperatura de caída)	146°C	146°C	146°C	146°C	146°C
<b>Final</b>					
Azufre	1,56	1,78	1,78	1,78	1,78
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador (CBS) <sup>4</sup>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Ejemplo 18: Composiciones de caucho

Ingrediente	Mezcla madre 3 de comparación: S2 Silano (ppc)	Mezcla madre 2: co-AMS-mercaptó propil-octilo (Ej. 10) (ppc)	Mezcla madre 3: co-AMS-mercaptó propil-octilo (Ej. 10)/imidazol (ppc)	Mezcla madre 4: co-AMS-bloqueado-mercaptó propil-octilo (Ej. 8) (ppc)	Mezcla madre 5: co-AMS-bloqueado-mercaptó propil-octilo (Ej. 8)/imidazol (ppc)
Difenilguanidina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PVI	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
(Temperatura de caída)	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C

<sup>1</sup> SSBR (20% de estireno, 48% de vinilo, T<sub>g</sub> = -33°C, ML<sub>4</sub> = 92)

<sup>2</sup> S2 silano, Silquest A1589 de OSI Specialties

<sup>3</sup> N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina (6PPD)

<sup>4</sup> N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS)

Tabla 10

Ejemplo 18: La viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde y características de curado					
Número de mezcla madre	ML <sub>4</sub> a 130°C	t <sub>5</sub> scorch a 130°C (segundos)	t <sub>s2</sub> a 160°C (min)	t <sub>10</sub> a 160°C (min)	t <sub>90</sub> a 160°C (min)
Mezcla madre 3 de comparación: <i>S2 Silano</i>	69,17	1470	4,77	4,45	15,37
Mezcla madre 2: <i>co-AMS-mercapto propil-octilo (Ejemplo 10)</i>	84,84	985	3,17	2,63	26,16
Mezcla madre 3: <i>co-AMS-mercapto propil-octilo (Ejemplo 10)/ Imidazol</i>	71,5	985	3,52	3,08	10,38
Mezcla madre 4: <i>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo (Ejemplo 8)</i>	70,65	1147	4,22	3,51	23,97
Mezcla madre 5: <i>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo (Ejemplo 8)/ Imidazol</i>	62,57	1262	4,6	4,22	10,21

## Ejemplo 19

El comportamiento de floculación de la carga en todas las mezclas madre se evaluó como se describe en el Ejemplo 16. Como se ilustra en la **Tabla 11**, se descubrió que la floculación de la carga quedaba suprimida de forma importante por la presencia de imidazol, como se ilustra mediante una comparación entre las mezclas madre de caucho 3 y 5 que contienen el catalizador de imidazol y las mezclas madre de caucho 2 y 4 que no contienen el catalizador. Estos resultados sugieren la presencia de un grado elevado de interacción entre el polímero y la carga, y/o un mayor grado de hidrofobación de la sílice en los cauchos que contienen imidazol añadido. Estos resultados son coherentes con los hallazgos de la sección anterior.

Tabla 11

Ejemplo 19: El grado de floculación de la carga	
Número de mezcla madre	Grado de floculación de la carga $\delta$ ( $\Delta G'$ ), kPa
Mezcla madre 3 de comparación: <i>S2 Silano</i>	2312
Mezcla madre 2: <i>co-AMS-mercapto propil-octilo (Ejemplo 10)</i>	2055
Mezcla madre 3: <i>co-AMS-mercapto propil-octilo (Ejemplo 10)/ Imidazol</i>	1327
Mezcla madre 4: <i>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo (Ejemplo 8)</i>	1407
Mezcla madre 5: <i>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo (Ejemplo 8)/ Imidazol</i>	995

## Ejemplo 20

Las propiedades mecánicas de viscosidad dinámica de las mezclas madre se obtuvieron según el procedimiento descrito en el Ejemplo 16. Como se ilustra en la **Tabla 12**, mezclas madre 3 y 5 que contienen el catalizador de imidazol tuvieron valores de  $-20^\circ\text{C}$  G' y de  $\tan \delta$  a  $50^\circ\text{C}$  inferiores a las mezclas madre 2 y 4 que no contienen el imidazol. Las mezclas madre 3 y 5 también tuvieron valores de  $\tan \delta$  a  $0^\circ\text{C}$  que fueron equivalentes a las mezclas madre 2 y 4. La  $\tan \delta$  a  $0^\circ\text{C}$  se usa como predictor de la tracción del neumático sobre piso húmedo, la  $\tan \delta$  a

50°C como predictor de la resistencia a la rodadura, y el valor G' a -20°C como predictor de la tracción sobre nieve. Por lo tanto, se predijo que las mezclas madre que contenían imidazol tendrían una mejor tracción sobre piso húmedo y nieve y menor resistencia de rodadura, en comparación con la mezcla madre del comparador que no contiene un silsesquioxano modificado con co-alcoxi o un catalizador.

5

Tabla 12

Las propiedades viscoelásticas medidas mediante barrido en temperatura			
Número de mezcla madre	G' a -20°C (MPa)	tan δ a 0°C	tan δ a 50°C
<b>Mezcla madre 3 de comparación:</b> <b>S2 Silano</b>	30,37	0,3175	0,2119
<b>Mezcla madre 2:</b> <b>co-AMS-mercapto propil-octilo</b>	25,69	0,2991	0,1859
<b>Mezcla madre 3:</b> <b>co-AMS-mercapto propil-octilo/Imidazol</b>	21,11	0,3244	0,1501
<b>Mezcla madre 4:</b> <b>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo</b>	26,84	0,3071	0,1887
<b>Mezcla madre 5:</b> <b>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo/Imidazol</b>	22,83	0,3108	0,1461

## Ejemplo 21

La resiliencia de las mezclas madre de caucho templadas se midió mediante el analizador de resiliencia al rebote Zwick. La probeta de ensayo era redonda, con un diámetro de 38 mm y un espesor de 19 mm. Esta probeta de ensayo se sometió a un semiciclo de deformación. Es decir, la probeta de ensayo se deformó mediante impacto con un indentador que no tenía rebote tras el impacto. La resiliencia al rebote se define como la relación de energías mecánicas antes y después del impacto. Las muestras de ensayo se precalentaron a 50°C durante 30 minutos antes del ensayo.

10

15

Los resultados del ensayo de rebote se ilustran en la **Tabla 13**. Todas las mezclas madre de co-AMS tuvieron una menor histéresis que la mezcla madre del comparador. Las mezclas madre 3 y 5 que contienen el catalizador de imidazol tuvieron un valor de resiliencia superior (menor pérdida por histéresis) que las mezclas madre 2 y 4 que no contenían el catalizador de imidazol.

Tabla 13

Ejemplo 21: Rebote	
Número de mezcla madre	50°C Rebote
<b>Mezcla madre 3 de comparación:</b> <b>S2 Silano</b>	54,40
<b>Mezcla madre 2:</b> <b>co-AMS-mercapto propil-octilo</b>	55,60
<b>Mezcla madre 3:</b> <b>co-AMS-mercapto propil-octilo/Imidazol</b>	59,80
<b>Mezcla madre 4:</b> <b>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo</b>	56,40
<b>Mezcla madre 5:</b> <b>Co-AMS-bloqueado-mercapto propil-octilo/Imidazol</b>	60,00

20

Como se ilustra mediante los datos de ensayo de los Ejemplos 16 a 21, las mezclas madre que contienen AMS y/o co-AMS con un catalizador como imidazol tienen un refuerzo de caucho potenciado, mayor interacción polímero-carga y una viscosidad del compuesto inferior. Por lo tanto, el uso del catalizador con los agentes de blindaje de silsesquioxanos modificados con alcoxi mejora la dispersión de la sílice y la tracción sobre piso húmedo y nieve, disminuye la resistencia a la rodadura y disminuye la histéresis.

Ejemplo 22

Evaluación de AMS, AMS y un mercaptosilano, y un catalizador de imidazol en cauchos con relleno de sílice

El AMS preparado en el Ejemplo 2 se evaluó como composición de caucho que contenía sílice y negro de carbón según el método descrito en el Ejemplo 14. Los ingredientes de la composición se relacionan en la **Tabla 14**.

5

Tabla 14

Ejemplo 22: Composiciones de caucho				
Ingrediente	Mezcla madre 3 de comparación: S2 silano (ppc)	Mezcla madre 4 de comparación: OTES y Mercaptosilano (ppc)	Mezcla madre 6: AMS y Mercaptosilano (ppc)	Mezcla madre 7: AMS y Mercaptosilano/Imidazol (ppc)
Caucho de estireno-butadieno en solución	75	75	75	75
Caucho natural	25	25	25	25
Sílice precipitada	30	30	30	30
Negro de carbón	35	35	35	35
Aceite nafténico	15	13,5	13,5	13,5
Agente de acoplamiento de disulfano sílice <sup>1</sup>	2,64	0	0	0
Octiltrietoxisilano (OTES)		3	0	0
AMS del Ejemplo 2L	0	0	3	3
Mercaptosilano <sup>2</sup>	0	0,2	0,2	0,2
Imidazol	0	0	0	1
Cera	1,0	1,0	1,0	1,0
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
Antioxidante <sup>3</sup>	0,95	0,95	0,95	0,95
Azufre	1,56	1,78	1,78	1,78
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador (CBS) <sup>4</sup>	1,5	1,5	1,5	1,5
Difenilguanidina	0,5	0,5	0,5	0,5

<sup>1</sup> S2 silano, Silquest A1589 de OSi Specialties

<sup>2</sup> Ciptane® 255 LD (PPG Industries), mercaptosilano fijado a sílice sin trialcóxido de silicio presente, en la cantidad de 6,67 ppc que es equivalente a una concentración del mercaptosilano de 0,2 ppc. La cantidad de sílice en la preparación se ajustó para la sílice añadida a partir de Ciptane para preparar un total de 30 ppc de sílice.

<sup>3</sup> N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD)

<sup>4</sup> N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS)

Tabla 15

Ejemplo 22: Datos de ensayo				
Propiedad	Mezcla madre 3 de comparación: S2 silano (ppc)	Mezcla madre 4 de comparación: OTES y Mercaptosilano (ppc)	Mezcla madre 6: AMS y Mercaptosilano (ppc)	Mezcla madre 7: AMS y Mercaptosilano/Imidazol (ppc)
<b>Resistencia a la rodadura (tan δ a 50°C)</b>				
Barrido en temperatura 2%	0,1693	0,1521	0,1606	0,1203

ES 2 624 856 T3

Barrido en deformación 2% E	0,1649	0,1333	0,1226	0,09236
Barrido en deformación 2% RPA	0,211	0,203	0,197	0,15
Compresión MTS	0,1621	0,1364	0,13	0,1092
Rebote a 50°C	58,20	60,00	60,80	64,20
<b>Tracción sobre piso húmedo (tan δ a 0°C)</b>				
Barrido de temperatura	0,3237	0,3809	0,3584	0,3618
Barrido en deformación 2% E	0,2307	0,2068	0,2079	0,161
Compresión MTS	0,2424	0,2392	0,2243	0,2092
<b>Tracción sobre nieve (G' a -20°C, MPa)</b>	34,37	22,64	16,69	14,4
G' a 25°C, MPa	9,56	5,51	4,31	3,61
δ(ΔG') (kPa)	1671	644	741	351
ML <sub>4</sub> del lote maestro a 130°C	125,1	85,95	87,18	76,89
ML <sub>4</sub> de la segunda molienda a 130°C	81,71	70,46	74,46	67,45
ML <sub>4</sub> Final a 130°C	68,85	59,5	61,55	58,84
t <sub>5</sub> (segundos)	1158	1379	1291	1250
Desgarro en anillo a 171°C				
Resistencia (kN/m)	8,5	10,96	12,04	11,69
Elongación a la rotura, %	126	194	229	234
Tracción en anillo a 25°C				
M50, MPa	1,29	0,98	1,01	0,96
M300, MPa	10,12	7,49	6,49	7,59
Tb, MPa	15,73	13,55	15,52	13,67
Elongación a la rotura (%)	411	442	532	432
Tenacidad, MPa	27,33	24,31	33,76	23,32
Índice Stanley London	56	57	61	61
%EtOH Máx. posible por la hidrólisis	0,753	0,781	0,0784	0,0784
%EtOH total desprendido, procesamiento posterior a la mezcla	0,667	0,666	<0,001%	0,005%

Como ilustran los datos de la prueba presentados en la **Tabla 15**, las mezclas madre de caucho que contienen AMS y el mercaptosilano unido a sílice que no contienen prácticamente trialcoxilano tuvo valores inferiores de

-20°C G' y tan δ a 50°C que la mezcla madre del comparador que contenía un agente de acoplamiento de disulfano sílice y las mezclas madres de comparación que contienen el mercaptosilano además de OTES.

- 5 Además del catalizador de imidazol a la mezcla madre de AMS mejoraron nuevamente las propiedades físicas. Por lo tanto, el uso de mezclas madres de caucho que contienen AMS y un agente de acoplamiento de sílice o mezclas madre que contienen AMS, el agente de acoplamiento de sílice, y un catalizador de la reacción alcoxilano-sílice, producirá bandas para neumáticos que tengan una dispersión mejorada de sílice, y tracción sobre piso húmedo y nieve, menor resistencia a la rodadura y disminuye la histéresis. Además, la cantidad total
- 10 de alcohol que se desprendió durante la composición y el procesamiento posterior fue poco importante.

## Ejemplo 23

Evaluación de AMS y un catalizador de guanidina en cauchos rellenos de sílice

- 5 El AMS preparado en el Ejemplo 2 (2 L) se evaluó como composición de caucho que contenía sílice y negro de carbón según el método descrito en el Ejemplo 15. El catalizador de la reacción AMS-sílice fue difenilguanidina (DPG). Se sabe que las guanidinas, tales como difenilguanidina (DPG), se pueden usar como un acelerador secundario con un acelerador primario (p. ej., una sulfenamida, un tiazol, y similares) y azufre durante la etapa de curado del caucho. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que, durante la etapa de curado, las guanidinas fuertemente básicas se unen a los sitios ácidos que quedan sobre las superficies de sílice para evitar la unión del cinc, aceleradores primarios, y otros agentes de curado a la sílice, para permitir que se produzca la reacción de reticulación entre el azufre y el polímero. Así, las guanidinas utilizadas como aceleradores secundarios se añaden junto con otros agentes de curado y azufre, en la etapa final del mezclado a una temperatura inferior a la temperatura de vulcanización, sin superar de forma típica los 120°C, una vez que la parte principal de la reacción alcoxilano-sílice ya ha tenido lugar. Por el contrario, en la presente invención, las bases orgánicas fuertes como las guanidinas, actúan como catalizadores de la reacción AMS-sílice durante la primera etapa de mezclado a alta temperatura, en ausencia de agentes de curado y de azufre añadido.
- 10
- 15 Se prepararon cuatro mezclas madre de caucho mezcladas con sílice y negro de carbón, según las formulaciones ilustradas en la **Tabla 16**. La mezcla madre de comparación 5 contenía un agente de acoplamiento de disulfano sílice, y la DPG se añadió en el lote final como acelerador secundario. La mezcla madre 8 contenía AMS del Ejemplo 2L, y la DPG se añadió al lote final como acelerador secundario.

Tabla 16

Ejemplo 23: Compuestos de caucho				
Ingrediente	Mezcla madre 5 de comparación: S2 Silano (ppc)	Mezcla madre 8: AMS (Ej. 2L) DPG en el lote final (ppc)	Mezcla madre 9: AMS DPG en el lote maestro y en el lote final (ppc)	Mezcla madre 10: AMS DPG en el lote maestro solamente (ppc)
<b>Lote original</b>				
Caucho de estireno-butadieno en solución <sup>1</sup>	100	100	100	100
Sílice precipitada	30	30	30	30
Negro de carbón	35	35	35	35
Aceite nafténico	15	12,5	12,5	12,5
Agente de acoplamiento de disulfano sílice <sup>2</sup>	2,64	0	0	0
AMS del Ejemplo 2L	0	2,2	2,2	2,2
Difenilguanidina	0	0	0,5	0,5
Cera	1,0	1,0	1,0	1,0
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
Antioxidante <sup>3</sup>	0,95	0,95	0,95	0,95
(Temperatura de caída)	154°C	165°C	165°C	165°C
<b>Segunda molienda</b>				
(Temperatura de caída)	146°C	160°C	160°C	160°C
<b>Final</b>				
Azufre	1,56	1,78	1,78	1,78
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador (CBS) <sup>4</sup>	1,5	1,5	1,5	1,5

Ejemplo 23: Compuestos de caucho				
Ingrediente	Mezcla madre 5 de comparación: S2 Silano (ppc)	Mezcla madre 8: AMS (Ej. 2L) DPG en el lote final (ppc)	Mezcla madre 9: AMS DPG en el lote maestro y en el lote final (ppc)	Mezcla madre 10: AMS DPG en el lote maestro solamente (ppc)
Difenilguanidina	0,5	0,5	0,5	0
PVI	0,25	0,25	0,25	0,25
(Temperatura de caída)	110°C	110°C	110°C	110°C
<sup>1</sup> SSBR (23,5% de estireno, T <sub>g</sub> = -36°C, ML <sub>4</sub> = 58) <sup>2</sup> S2 silano, Silquest A1589 de OSi Specialties <sup>3</sup> N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD) <sup>4</sup> N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS)				

La mezcla madre 9 contenía DPG como catalizador en el lote maestro, y también contenía DPG añadida en el lote final como acelerador secundario. La mezcla madre 10 contenía AMS y DPG en el lote maestro como catalizador; sin embargo, esta mezcla madre no contenía DPG añadido en el lote final.

5 La viscosidad Mooney y las propiedades de curado de cada una de las mezclas maestras se evaluaron antes y durante el templado a 171°C durante 15 minutos. Los resultados se ilustran en la **Tabla 17**.

10 Las mezclas madre en verde se caracterizaron por su viscosidad Mooney (ML<sub>4</sub>). La medición de la viscosidad Mooney se realizó a 130°C usando un rotor grande, y se registró como el par cuando el rotor ha girado durante 4 minutos. Las mezclas madre se precalentaron a 130°C durante 1 minuto antes de arrancar el rotor. El t<sub>5</sub> es el tiempo necesario para aumentar 5 unidades Mooney durante la medición de la puntuación Mooney. Se utiliza como índice para predecir lo rápidamente que aumentará la viscosidad del compuesto durante procesos tales como la extrusión. Se usó el reómetro MD2000 de Monsanto para caracterizar el proceso de curado de la mezcla madre en condiciones de una frecuencia de 1,67 Hz y una deformación de 7% a 160°C. Se obtuvieron de esta forma los t<sub>s2</sub>, t<sub>10</sub> y t<sub>90</sub>, los tiempos en los que el par aumenta a 2%, 10% y 90%, respectivamente, del aumento total del par durante el proceso de curado. Estos tiempos se utilizan para predecir lo rápidamente que la viscosidad se acumula (t<sub>s2</sub>, t<sub>10</sub>) y la velocidad de curado (t<sub>90</sub>) durante el proceso de curado.

Tabla 17

Ejemplo 23: La viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde y características de curado					
Número de mezcla madre	ML <sub>4</sub> a 130°C	t <sub>5</sub> scorch a 130°C (segundos)	t <sub>s2</sub> a 160°C (min)	t <sub>10</sub> a 160°C (min)	t <sub>90</sub> a 160°C (min)
<b>Mezcla madre 5 de comparación: S2 Silano</b>	68	1454	4,91	4,91	15,73
<b>Mezcla madre 8: AMS, DPG en el lote final</b>	71,01	1206	3,51	3,96	12,91
<b>Mezcla madre 9: AMS, DPG en el lote maestro y en el lote final</b>	67	1074	3,56	3,91	9,1
<b>Mezcla madre 10: AMS, DPG en el lote maestro solamente</b>	71	1292	4,63	3,97	16,88

20 Los resultados de la viscosidad Mooney y las características de curado indican que la adición del compuesto DPG al lote maestro como catalizador de la reacción AMS-sílice, y también en el lote final como acelerador secundario, como en la mezcla 9, proporcionó una mejora en la viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde, y también mejora el t<sub>90</sub>, en comparación con las mezclas madre que contienen AMS o disulfano solo en el lote maestro.

Las propiedades mecánicas y viscoelásticas dinámicas de las cuatro mezclas madre se obtuvieron mediante experimentos de barrido en temperatura realizados con una frecuencia de 5 Hz (31,4 rad/s) usando una

deformación de 0,5% para temperaturas comprendidas de -100°C a -20°C y una deformación de 2% para temperaturas comprendidas de -20°C a 100°C. Los resultados se ilustran en la **Tabla 18**.

Tabla 18

Ejemplo 23: Las propiedades viscoelásticas medidas mediante barrido en temperatura			
Número de mezcla madre	G' a -20°C (MPa)	tan δ a 0°C	tan δ a 50°C
<b>Mezcla madre 5 de comparación:</b> <i>S2 Silano</i>	31,58	0,3144	0,1969
<b>Mezcla madre 8:</b> <i>AMS, DPG en el lote final</i>	30,66	0,3405	0,1919
<b>Mezcla madre 3:</b> <i>AMS, DPG en el lote maestro y en el lote final</i>	31,59	0,3541	0,1794
<b>Mezcla madre 4:</b> <i>AMS, DPG en el lote maestro solamente</i>	28,88	0,3411	0,1828

5 Las mezclas madre 9 y 10 que contienen DPG añadido como catalizador en el lote maestro tienen valores inferiores de -20°C G' y 50°C tan δ, con valores aproximadamente equivalentes de 0°C tan δ. Estas propiedades son de utilidad en compuestos para banda de rodadura, ya que el valor de 0°C tan δ se utiliza como predictor de la tracción en piso húmedo de la banda de rodadura, el valor de 50°C tan δ es un predictor de la resistencia a la rodadura, y el valor de G' a -20°C se utiliza para predecir la tracción sobre nieve. De acuerdo con los resultados anteriores, se predice que los neumáticos con bandas que contienen las mezclas madre de caucho 9 o 10 (DPG en el lote maestro) tienen mejor tracción sobre piso húmedo y nieve, y disminuye la resistencia a la rodadura, en comparación con las mezclas madre de comparación.

## Ejemplo 24

Evaluación de compuestos de octilo con co-AMS-bloqueado-mercapto y un catalizador de alquil estaño en los cauchos con relleno de sílice

15 El producto obtenido en el Ejemplo 8, mercapto octil AMS bloqueado con octil-co-octanoilo (co-AMS-Oct-Mer), se preparó como mezclas madre de caucho. En este ejemplo, también se evaluó el uso de un catalizador que es un compuesto de estaño divalente, el 2-etilhexanoato de estaño Sn(EHA)<sub>2</sub> que promueve la reacción entre el silsesquioxano modificado con alcoxi y la carga de sílice. Los ingredientes de los compuestos de caucho, así como las temperaturas de caída para el lote maestro, segunda molienda y etapas finales, se relacionan en la **Tabla 19**. A fines de comparación, la mezcla madre 1 de caucho no incluye ningún Sn(EHA)<sub>2</sub>, la mezcla madre 2 de caucho contiene 0,5 ppc de Sn(EHA)<sub>2</sub>, y la mezcla madre 3 de caucho contiene 1,0 ppc de Sn(EHA)<sub>2</sub>. Todas las mezclas madre finales compuestas se laminaron y posteriormente se templaron a 171°C durante 15 minutos.

Tabla 19

Ejemplo 24: Composiciones de caucho			
Ingrediente	Mezcla madre 11 0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	Mezcla madre 12 0,5 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	Mezcla madre 13 1,0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>
<b>Lote maestro 1</b>			
Caucho de estireno-butadieno <sup>1</sup>	85	85	85
Caucho de butadieno <sup>2</sup>	15	15	15
Sílice precipitada	33,7	33,7	33,7
Negro de carbón	20	20	20
Agente de acoplamiento de disulfano sílice <sup>3</sup>	0,95	0,95	0,95
Co-AMS-bloqueado-mercapto octilo (Ej. 8)	1,47	1,47	1,47
SMO <sup>4</sup>	1,33	1,33	1,33
<b>Sn(EHA)</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>
Cera	1,0	1,0	1,0
(Temperatura de caída)	165°C	165°C	165°C

Ejemplo 24: Composiciones de caucho			
Ingrediente	Mezcla madre 11 0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	Mezcla madre 12 0,5 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	Mezcla madre 13 1,0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>
<b>Lote maestro 2</b>			
Silice precipitada	22,3	22,3	22,3
Co-AMS-bloqueado-mercaptop octilo (Ej. 8)	0,73	0,73	0,73
SMO <sup>4</sup>	0,66	0,66	0,66
(Temperatura de caída)	165°C	165°C	165°C
<b>Segunda molienda</b>			
(Temperatura de caída)	160°C	160°C	160°C
<b>Final</b>			
MBTS <sup>5</sup>	0,8	0,8	0,8
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5
TBBS <sup>6</sup>	0,8	0,8	0,8
Difenilguanidina	1,0	1,0	1,0
(Temperatura de caída)	110°C	110°C	110°C
<sup>1</sup> SBR (25% de estireno, T <sub>g</sub> -45°C, ML <sub>4</sub> 58, 37,5 ppc aceite aromático extendido) <sup>2</sup> BR (1% de vinilo, T <sub>g</sub> -110°C, 8 ppc aceite aromático) <sup>3</sup> N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil- <i>p</i> -fenilendiamina (6PPD) <sup>4</sup> Sal monosódica de oleato de metilo sulfatado (SMO) <sup>5</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS) <sup>6</sup> N- <i>terc</i> -butil-2-benzotiazil sulfenamida (TBBS)			

Se evaluaron la viscosidad Mooney y las propiedades de curado ( $t_{s2}$  y  $t_{90}$ ) de cada una de las mezclas madre. Los resultados se indican en la **Tabla 20**. Las mezclas madre en verde se caracterizaron por su viscosidad Mooney (ML<sub>4</sub>) y se usó el reómetro MD2000 de Monsanto para caracterizar el proceso de curado de la mezcla madre usando los métodos anteriormente descritos en el Ejemplo 23. El tiempo  $t_{s2}$  se utiliza para predecir lo rápidamente que se acumula la viscosidad, y el tiempo  $t_{90}$  indica la velocidad de curado.

5

Tabla 20

Ejemplo 24: Viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde y características de curado			
Número de mezcla madre	ML <sub>4</sub> a 130°C	$t_{s2}$ a 160°C (min)	$t_{90}$ a 160°C (min)
<b>Mezcla madre 11</b> <b>0 ppc Sn(EHA)<sub>2</sub></b>	73,16	0,199	25,89
<b>Mezcla madre 12</b> <b>0,5 ppc Sn(EHA)<sub>2</sub></b>	77,38	0,18	25,66
<b>Mezcla madre 13</b> <b>1,0 ppc Sn(EHA)<sub>2</sub></b>	76,08	0,178	26,62

Los resultados de la viscosidad Mooney y las características de curado indican que la adición del Sn(EHA)<sub>2</sub>, proporciona una mejora en la viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde, pero no altera significativamente los tiempos  $t_{s2}$  o  $t_{90}$ .

Las propiedades mecánicas y viscoelásticas dinámicas de las tres mezclas madre se obtuvieron mediante experimentos de barrido en temperatura (TS) realizados con una frecuencia de 5 Hz (31,4 rad/s) usando una deformación de 0,5% para temperaturas comprendidas de -100°C a -20°C y una deformación de 2% para temperaturas comprendidas de -20°C a 100°C. El valor  $\tan \delta$  a 50°C para un experimento de barrido en deformación (SS) también se obtuvo usando una frecuencia de 0,5 Hz (3,14 rad/s) a 50°C con barrido de deformación de 0,25% a 14,75%. Los resultados se indican en la **Tabla 21**.

15

Tabla 21

Ejemplo 24: Propiedades viscoelásticas				
Número de mezcla madre	G' a -20°C (MPa) TS	tan δ a 0°C TS	tan δ a 50°C TS	tan δ a 50°C SS
Mezcla madre 11 0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	25,18	0,2632	0,1966	0,2029
Mezcla madre 12 0,5 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	22,26	0,2761	0,2029	0,1966
Mezcla madre 13 1,0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	22,89	0,2832	0,2134	0,2089

Las mezclas madre 12 y 13, que contienen Sn(EHA)<sub>2</sub>, tuvieron valores menores de G' a -20°C, valores de tan δ a 0°C más altos, y valores similares de tan δ a 50°C en comparación con la Mezcla madre 11. Las tendencias en los valores de ensayo de barrido en temperatura (TS) proporcionan indicaciones de aspectos específicos del comportamiento del neumático: los valores de G' a -20°C se usan para predecir la tracción sobre nieve (un valor menor indica una mejor tracción sobre nieve); los valores de tan δ a 0°C se usan para predecir la tracción sobre piso húmedo (un valor mayor indica una mejor tracción sobre piso húmedo); y los valores de tan δ a 50°C se utilizan para predecir la resistencia a la rodadura. Así, se predice que las mezclas madre 12 y 13 (aquellos compuestos que contienen Sn(EHA)<sub>2</sub>) tienen mejor tracción sobre piso húmedo y nieve a la vez que mantienen una resistencia a la rodadura similar cuando se comparan con la mezcla madre 11 (sin Sn(EHA)<sub>2</sub>).

Las propiedades de tracción mecánica de las mezclas madre 11, 12 y 13 también se midieron usando el procedimiento normalizado descrito en la norma ASTM-D 412 a 25. Las probetas de ensayo eran anillos redondos mellados con un diámetro interior de 44 mm, un diámetro exterior de 57,5 mm, y un espesor de 2,5 mm. La longitud de referencia utilizada para el ensayo de tracción fue de 25,4 mm. Las propiedades de tracción mecánica medidas para las mezclas madre 11, 12 y 13 se relacionan en la **Tabla 22**.

Tabla 22

Ejemplo 24: Propiedades de tracción mecánica					
Número de mezcla madre	M50 (MPa)	M300 (MPa)	Tb (MPa)	Eb (%)	Tenacidad (MPa)
Mezcla madre 11 0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	1,13	6,93	13,73	482	27,94
Mezcla madre 12 0,5 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	1,13	6,48	15,31	542	34,78
Mezcla madre 13 1,0 ppc Sn(EHA) <sub>2</sub>	1,09	6,08	15,68	570	37,15

Cada una de las propiedades de tracción mecánica citadas en la **Tabla 24** mejoraron con la adición de Sn(EHA)<sub>2</sub> para las mezclas madre 12 y 13.

En su conjunto, los resultados del Ejemplo 24 indican que las propiedades de procesabilidad, propiedades viscoelásticas, y propiedades mecánicas, de las mezclas madre 2 y 3 mejoraron mediante la adición de Sn(EHA)<sub>2</sub>.

#### Ejemplo 25

Evaluación de compuestos de octilo con co-AMS-bloqueado-mercapto y un catalizador de alquil circonio en los cauchos con relleno de sílice

El producto obtenido en el Ejemplo 8, mercaptopropil AMS bloqueado con octil-co-octanoilo (co-AMS-Oct-Mer), se preparó como mezclas madre de caucho. En este ejemplo, también se evaluó el uso de un catalizador que es un compuesto de circonio divalente, el 2-etilhexanoato de circonio Zr(EHA)<sub>2</sub> que promueve la reacción entre el silsesquioxano modificado con alcoxi y la carga de sílice. Los ingredientes de los compuestos de caucho, así como las temperaturas de caída para el lote maestro, segunda molienda y etapas finales, se relacionan en la **Tabla 25**. A fines de comparación, la mezcla madre 11 de caucho no incluye ningún Zr(EHA)<sub>2</sub>, la mezcla madre 14 de caucho contiene 0,5 ppc de Zr(EHA)<sub>2</sub>, y la mezcla madre 15 de caucho contiene 1,0 ppc de Zr(EHA)<sub>2</sub>. Todas las mezclas madre finales compuestas se laminaron y posteriormente se templaron a 171°C durante 15 minutos.

Tabla 25

Ejemplo 25: Composiciones de caucho			
Ingrediente	Mezcla madre 11 0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	Mezcla madre 14 0,5 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	Mezcla madre 15 1,0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>
<b>Lote maestro 1</b>			
Caucho de estireno-butadieno <sup>1</sup>	85	85	85
Caucho de butadieno <sup>2</sup>	15	15	15
Sílice precipitada	33,7	33,7	33,7
Negro de carbón	20	20	20
Agente de acoplamiento de disulfano sílice <sup>3</sup>	0,95	0,95	0,95
Co-AMS-bloqueado-mercapto octilo (Ej. 8)	1,47	1,47	1,47
SMO <sup>4</sup>	1,33	1,33	1,33
<b>Zr(EHA)<sub>2</sub></b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>
Cera	1,0	1,0	1,0
(Temperatura de caída)	165°C	165°C	165°C
<b>Lote maestro 2</b>			
Sílice precipitada	22,3	22,3	22,3
Co-AMS-bloqueado-mercapto octilo (Ej. 8)	0,73	0,73	0,73
SMO <sup>4</sup>	0,66	0,66	0,66
(Temperatura de caída)	165°C	165°C	165°C
<b>Segunda molienda</b>			
(Temperatura de caída)	160°C	160°C	160°C
<b>Final</b>			
MBTS <sup>5</sup>	0,8	0,8	0,8
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5
TBBS <sup>6</sup>	0,8	0,8	0,8
Difenilguanidina	1,0	1,0	1,0
(Temperatura de caída)	110°C	110°C	110°C
<sup>1</sup> SBR (25% de estireno, T <sub>g</sub> -45°C, ML <sub>4</sub> 58, 37,5 ppc aceite aromático extendido) <sup>2</sup> BR (1% de vinilo, T <sub>g</sub> -110°C, 8 ppc aceite aromático) <sup>3</sup> N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil- <i>p</i> -fenilendiamina (6PPD) <sup>4</sup> Sal monosódica de oleato de metilo sulfatado (SMO) <sup>5</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS) <sup>6</sup> N- <i>terc</i> -butil-2-benzotiazil sulfenamida (TBBS)			

Se evaluaron la viscosidad Mooney y las propiedades de curado ( $t_5$ ,  $t_{s2}$  y  $t_{90}$ ) de cada una de las mezclas madre. Los resultados se indican en la **Tabla 26**. Las mezclas madre en verde se caracterizaron por su viscosidad Mooney (ML<sub>4</sub>) y se usó el reómetro MD2000 de Monsanto para caracterizar el proceso de curado de la mezcla madre usando los métodos anteriormente descritos en el Ejemplo 23. El tiempo  $t_5$  se utiliza como índice para predecir lo rápidamente que aumentará la viscosidad del compuesto durante el procesamiento, el tiempo  $t_{s2}$  se usa para predecir lo rápidamente que la viscosidad se acumula y el tiempo  $t_{90}$  indica la velocidad de curado.

5

Tabla 26

Ejemplo 25: Viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde y características de curado				
Número de mezcla madre	ML <sub>4</sub> a 130°C	t <sub>5</sub> a 130°C (s)	t <sub>s2</sub> a 160°C (min)	t <sub>90</sub> a 160°C (min)
Mezcla madre 11 0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	74,17	604	1,41	25,32
Mezcla madre 14 0,5 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	77,11	688	1,45	25,71
Mezcla madre 15 1,0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	76,44	813	1,6	25,77

Los resultados de la viscosidad Mooney y las características de curado indican que la adición del Zr(EHA)<sub>2</sub>, proporciona una mejora en la viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde y mejora t<sub>5</sub>, pero no altera significativamente los tiempos t<sub>s2</sub> o t<sub>90</sub>.

- 5 Las propiedades mecánicas y viscoelásticas dinámicas de las tres mezclas madre se obtuvieron mediante experimentos de barrido en temperatura (TS) realizados con una frecuencia de 5 Hz (31,4 rad/s) usando una deformación de 0,5% para temperaturas comprendidas de -100°C a -20°C y una deformación de 2% para temperaturas comprendidas de -20°C a 100°C. También se obtuvieron los valores de tan δ a 0°C y 50°C para las mediciones del ensayo de compresión dinámica. La geometría de la muestra para las mediciones realizadas en el ensayo de compresión dinámica era un botón cilíndrico con un diámetro de 9,5 mm y una longitud de 15,6 mm. Cada muestra se comprimió bajo una carga estática de 1,25 Kg a una frecuencia de 1 Hz. A continuación, cada muestra se relajó y se relajó de forma dinámica, y se obtuvieron los valores de δ. Los resultados se indican en la **Tabla 27**.

Tabla 27

Ejemplo 25: Propiedades viscoelásticas					
Número de mezcla madre	G' a -20°C TS (MPa)	tan δ a 0°C TS	tan δ a 50°C TS	tan δ a 0°C Compresión	tan δ a 50°C Compresión
Mezcla madre 11 0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	25,57	0,2699	0,2008	0,2241	0,2020
Mezcla madre 14 0,5 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	25,3	0,2781	0,2048	0,2592	0,2049
Mezcla madre 15 1,0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	22,71	0,2782	0,2075	0,2683	0,2087

- 15 Las mezclas madre 14 y 15, que contienen Zr(EHA)<sub>2</sub>, tuvieron valores menores de G' a -20°C, valores de tan δ a 0°C más altos, y valores similares de tan δ a 50°C en comparación con la Mezcla madre 11. Las tendencias en los valores de ensayo de barrido en temperatura (TS) y en los ensayos de compresión proporcionan indicaciones de aspectos específicos del comportamiento del neumático: los valores de G' a -20°C se usan para predecir la tracción sobre nieve (un valor menor indica una mejor tracción sobre nieve); los valores de tan δ a 0°C se usan para predecir la tracción sobre piso húmedo (un valor mayor indica una mejor tracción sobre piso húmedo); y los valores de tan δ a 20 50°C se utilizan para predecir la resistencia a la rodadura. Así, se predice que las mezclas madre 14 y 15 (aquellos compuestos que contienen Zr(EHA)<sub>2</sub>) tienen mejor tracción sobre piso húmedo y nieve a la vez que mantienen una resistencia a la rodadura similar cuando se comparan con la mezcla madre 11 (sin Zr(EHA)<sub>2</sub>).

- 25 La resiliencia al rebote de los compuestos de caucho se midió usando un analizador de resiliencia al rebote Zwick. En el analizador Zwick, una muestra de ensayo (una pieza redonda de 38,1 mm de diámetro y 19 mm de espesor que se había precalentado a 50°C durante 30 minutos antes de la prueba) se sometió a un semiciclo de deformación. Cada muestra se deformó mediante impacto de la pieza de ensayo con un indentador que está exento de rebote tras el impacto. La resiliencia al rebote se define como la relación de energías mecánicas antes y después del impacto. Las resiliencias al rebote de las mezclas madre 11, 14 y 15 se relacionan en la **Tabla 28**.

Tabla 28

Ejemplo 25: Resiliencia al rebote	
Número de mezcla madre	Rebote a 50°C
Mezcla madre 11 0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	48,6
Mezcla madre 14 0,5 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	48,2
Mezcla madre 15 1,0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	48,0

Las resiliencias al rebote medidas para las mezclas madre 11, 14 y 15 muestran que la resiliencia al rebote no se altera de forma apreciable con la adición de Zr(EHA)<sub>2</sub>.

- 5 Las propiedades de tracción mecánica de las mezclas madre 11, 14 y 15 también se midieron usando el procedimiento normalizado descrito en la norma ASTM-D 412 a 25. Las probetas de ensayo eran anillos redondos mellados con un diámetro interior de 44 mm, un diámetro exterior de 57,5 mm, y un espesor de 2,5 mm. La longitud de referencia utilizada para el ensayo de tracción fue de 25,4 mm. Las propiedades de tracción mecánica medidas para las mezclas madre 11, 14 y 15 se relacionan en la **Tabla 29**.

Tabla 29

Ejemplo 25: Propiedades de tracción mecánica					
Número de mezcla madre	M50 (MPa)	M300 (MPa)	Tb (MPa)	Eb (%)	Tenacidad (MPa)
Mezcla madre 11 0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	1,19	6,99	16,01	534	36
Mezcla madre 14 0,5 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	1,18	6,73	16,35	561	38,96
Mezcla madre 15 1,0 ppc Zr(EHA) <sub>2</sub>	1,17	6,12	16,14	582	39,51

- 10 Cada una de las propiedades de tracción mecánica citadas en la **Tabla 29** mejoraron con la adición de Zr(EHA)<sub>2</sub> para las mezclas madre 14 y 15.

En su conjunto, los resultados del Ejemplo 25 indican que las propiedades de procesabilidad, propiedades viscoelásticas, y propiedades mecánicas, de las mezclas madre 14 y 15 mejoraron mediante la adición de Zr(EHA)<sub>2</sub>.

#### Ejemplo 26

- 15 Evaluación de compuestos de Co-AMS-bloqueado-mercaptopropilo en cauchos con relleno de sílice usando temperaturas de caída diferentes para el lote maestro y la segunda molienda

- 20 El producto obtenido en el Ejemplo 10, octil-co-mercaptopropil AMS, se preparó en forma de mezclas madre de caucho usando varias temperaturas de caída durante la mezcla de lote maestro y mezclado de la primera molienda. Las temperaturas de caída del lote maestro y la primera molienda para las mezclas madre 16, 17, y 18 se relacionan en la **Tabla 30**. Los ingredientes de los compuestos de caucho, así como las temperaturas de caída para la segunda molienda y las etapas finales se relacionan en la **Tabla 31**. Todas las mezclas madre finales compuestas se laminaron y posteriormente se templaron a 171°C durante 15 minutos.

Tabla 30

Ejemplo 26: temperaturas de caída para el lote maestro y molienda 1 para las mezclas madre 16, 17, y 18			
Temperatura de caída	Mezcla madre 16	Mezcla madre 17	Mezcla madre 18
Lote maestro (°C)	145	155	170
Molienda 1 (°C)	145	155	170

Tabla 31

Ejemplo 26: Composición de caucho básica	
Ingrediente	Mezcla madre 2: <i>co-AMS-mercapto propil-octil</i> (Ej. 10) (ppc)
<b>Lote maestro 1</b>	
Caucho de estireno-butadieno en solución <sup>1</sup>	116,88
Caucho de butadieno con alto contenido en cis <sup>2</sup>	15
Sílice precipitada	37,33
Negro de carbón	20
co-AMS-mercapto propil-octilo (Ej. 10)	1,57
SMO <sup>3</sup>	1,33
Cera	1,0
Antioxidante <sup>4</sup>	0,95
(Temperatura de caída)	Ver Tabla 30
<b>Molienda 1</b>	
Sílice	18,67
co-AMS-mercapto propil-octilo (Ej. 10)	0,78
SMO <sup>3</sup>	0,67
(Temperatura de caída)	Ver Tabla 30
<b>Molienda 2</b>	
(Temperatura de caída)	145°C
<b>Final</b>	
Óxido de cinc	2,5
MBTS <sup>5</sup>	0,8
TBBS <sup>6</sup>	0,8
Difenilguanidina	1,0
(Temperatura de caída)	110°C
<sup>1</sup> SSBR (25% de estireno, T <sub>g</sub> = -45°C, 37,5 ppc aceite aromático extendido) <sup>2</sup> BR (1% de vinilo, T <sub>g</sub> = -110°C, 8 ppc aceite aromático extendido) <sup>3</sup> Sal monosódica de oleato de metilo sulfatado (SMO) <sup>4</sup> N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD) <sup>5</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS) <sup>6</sup> N- <i>terc</i> -butil-2-benzotiazil sulfenamida (TBBS)	

Se evaluaron la viscosidad Mooney y varias propiedades de curado ( $t_{s2}$  y  $t_{90}$ ) de cada una de las mezclas madre. Los resultados se indican en la **Tabla 32**. Las mezclas madre en verde se caracterizaron por su viscosidad Mooney (ML<sub>4</sub>) y se usó el reómetro MD2000 de Monsanto para caracterizar el proceso de curado de la mezcla madre usando los métodos anteriormente descritos en el Ejemplo 23. El tiempo  $t_{s2}$  se utiliza para predecir lo rápidamente que se acumula la viscosidad, y el tiempo  $t_{90}$  indica la velocidad de curado.

5

Tabla 32

Ejemplo 26: Viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde y características de curado			
Número de mezcla madre	ML <sub>4</sub> a 130°C	$t_{s2}$ a 160°C (min)	$t_{90}$ a 160°C (min)
<b>Mezcla madre 16</b>	84,5	1,25	21,92

Ejemplo 26: Viscosidad Mooney de la mezcla madre en verde y características de curado			
Número de mezcla madre	ML <sub>4</sub> a 130°C	t <sub>s2</sub> a 160°C (min)	t <sub>90</sub> a 160°C (min)
<b>Mezcla madre 17</b>	83,1	1,28	22,02
<b>Mezcla madre 18</b>	81,3	1,26	20,85

Los resultados de la viscosidad Mooney y las características de curado indican que aumentar las temperaturas de caída de las etapas de mezclado del lote maestro y la molienda 1 proporciona una mejora en la viscosidad Mooney de la mezcla maestra en verde y disminuye el valor de t<sub>90</sub>, pero no altera significativamente el tiempo t<sub>s2</sub>.

5 Las propiedades mecánicas y viscoelásticas dinámicas de las tres mezclas madre se obtuvieron mediante experimentos de barrido en temperatura (TS) realizados con una frecuencia de 5 Hz (31,4 rad/s) usando una deformación de 0,5% para temperaturas comprendidas de -100°C a -20°C y una deformación de 2% para temperaturas comprendidas de -20°C a 100°C. También se obtuvieron los valores de tan δ a 0°C y 50°C para las mediciones del ensayo de compresión dinámica. La geometría de la muestra para las mediciones realizadas en el  
 10 ensayo de compresión dinámica era un botón cilíndrico con un diámetro de 9,5 mm y una longitud de 15,6 mm. Cada muestra se comprimió bajo una carga estática de 1,25 kg a una frecuencia de 1 Hz. A continuación, cada muestra se comprimió y se relajó de forma dinámica, y se obtuvieron los valores de δ. Los resultados se indican en la **Tabla 33**.

Tabla 33

Ejemplo 26: Propiedades viscoelásticas					
Número de mezcla madre	G' a -20°C TS (MPa)	tan δ a 0°C TS	tan δ a 50°C TS	tan δ a 0°C Compresión	tan δ a 50°C Compresión
<b>Mezcla madre 16</b>	21,89	0,2513	0,1718	0,2289	0,1864
<b>Mezcla madre 17</b>	21,32	0,2617	0,1796	0,2348	0,1853
<b>Mezcla madre 18</b>	19,88	0,2649	0,1769	0,2598	0,1749

15 Las mezclas madre 17 y 18, que tenían temperaturas de caída elevadas, tuvieron valores menores de G' a -20°C, valores de tan δ a 0°C más altos, y valores similares de tan δ a 50°C en comparación con la Mezcla madre 16. Las tendencias en los valores de ensayo de barrido en temperatura (TS) y en los ensayos de compresión proporcionan indicaciones de aspectos específicos del comportamiento del neumático: los valores de G' a -20°C se usan para predecir la tracción sobre nieve (un valor menor indica una mejor tracción sobre nieve); los valores de tan δ a 0°C se usan para predecir la tracción sobre piso húmedo (un valor mayor indica una mejor tracción sobre piso húmedo); y los  
 20 valores de tan δ a 50°C se utilizan para predecir la resistencia a la rodadura. Así, se predice que las mezclas madre 17 y 18 (aquellos compuestos producidos con temperaturas de caída elevadas) tienen mejor tracción sobre piso húmedo y nieve a la vez que mantienen una resistencia a la rodadura similar cuando se comparan con la mezcla madre 16.

La resiliencia al rebote de los compuestos de caucho se midió usando un analizador de resiliencia al rebote Zwick. En el analizador Zwick, una muestra de ensayo (una pieza redonda de 38,1 mm de diámetro y 19 mm de espesor que se había precalentado a 50°C durante 30 minutos antes de la prueba) se sometió a un semiciclo de deformación. Cada muestra se deformó mediante impacto de la pieza de ensayo con un indentador que está exento de rebote tras el impacto. La resiliencia al rebote se define como la relación de energías mecánicas antes y después del impacto. Las resiliencias al rebote de las mezclas madre 11, 14 y 15 se relacionan en la **Tabla 34**.

Tabla 34

Ejemplo 26: Resiliencia al rebote	
Número de mezcla madre	Rebote a 50°C
<b>Mezcla madre 16</b>	52
<b>Mezcla madre 17</b>	52
<b>Mezcla madre 18</b>	53

30 Las resiliencias al rebote medidas para las mezclas madre 16, 17 y 18 muestran que la resiliencia al rebote no se altera de forma apreciable con temperaturas de caída elevadas. Estos valores de resiliencia al rebote son compatibles con valores de tan δ a 50°C (indicando una resistencia a la rodadura similar).

El contenido de caucho unido y la resistencia a la abrasión (desgaste) también se midieron para las mezclas madre 16, 17 y 18. El contenido de caucho unido es una medida del porcentaje de polímero unido a las partículas de carga en una

mezcla madre de caucho. La cantidad de caucho unido se mide sumergiendo una muestra de caucho en un disolvente (en este caso, tolueno) durante varios días (en este caso tres días). Todo el caucho soluble de la muestra, es decir, el caucho no unido a las partículas de carga, se extrae de la muestra de caucho mediante el disolvente. Cuando el periodo de exposición del disolvente se ha completado, el exceso de disolvente se drena, y la muestra se seca primero al aire y después en un horno de secado (a una temperatura de 100°C en este caso). La cantidad de caucho remanente en la carga es el caucho unido. El contenido de caucho unido se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{Caucho unido} = \frac{100(W_d - F)}{R}$$

Donde  $W_d$  es el peso de la muestra seca,  $F$  es el peso de carga en la muestra (la misma que la cantidad original), y  $R$  es el peso de la muestra original. Como se muestra en la **Tabla 35**, el % de caucho unido aumenta ligeramente para la muestra madre 18, que tiene las temperaturas de caída más elevadas.

La resistencia a la abrasión (desgaste) de cada mezcla madre se evaluó pesando la cantidad de desgaste usando el ensayo de Lambourn. Las muestras de ensayo comprenden toros circulares con un diámetro interior de 22,9 mm, un diámetro externo de aproximadamente 48,3 mm, y un espesor de aproximadamente 5 mm. Las muestras de ensayo se colocaron sobre un eje y se pulieron en una relación de deslizamiento del 65% contra una superficie abrasiva durante un periodo de tiempo. La pendiente de la pérdida de peso (tasa de desgaste) se midió frente al tiempo. El índice de desgaste se obtuvo dividiendo la tasa de desgaste de una muestra de control por la tasa de desgaste de la muestra de ensayo. Las muestras con los índices de ensayo más grandes tienen mejor resistencia al desgaste. Como se muestra en la **Tabla 35**, las mezclas madre 17 y 18 tienen los índices de desgaste más altos que la mezcla madre 16.

Tabla 35

Ejemplo 26: Caucho unido y resistencia a la abrasión		
Número de mezcla madre	% Caucho unido	Índice de resistencia a la abrasión
Mezcla madre 16	49	103
Mezcla madre 17	49	105
Mezcla madre 18	51	107

Las propiedades de tracción mecánica de las mezclas madre 16, 17 y 18 se midieron adicionalmente usando el procedimiento normalizado descrito en la norma ASTM-D 412 a 25. Las probetas de ensayo eran anillos redondos mellados con un diámetro interior de 44 mm, un diámetro exterior de 57,5 mm, y un espesor de 2,5 mm. La longitud de referencia utilizada para el ensayo de tracción fue de 25,4 mm. Las propiedades de tracción mecánica medidas para las mezclas madre 16, 17 y 18 se relacionan en la **Tabla 36**.

Tabla 36

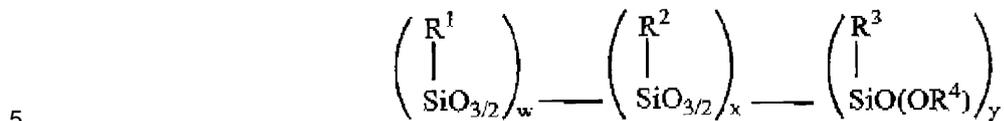
Ejemplo 26: Propiedades de tracción mecánica					
Número de mezcla madre	M50 (MPa)	M300 (MPa)	Tb (MPa)	Eb (%)	Tenacidad (MPa)
Mezcla madre 16	1,13	8,75	18,62	508	39,64
Mezcla madre 17	1,07	8,33	17,47	500	36,11
Mezcla madre 18	1,01	7,65	17,6	527	38,09

Cada una de las propiedades de tracción mecánica relacionadas en la **Tabla 36** mejoró, o no se alteró de forma apreciable al aumentar las temperaturas de caída.

Aunque la invención se ha descrito en el presente documento con referencia a las realizaciones preferidas, se debe entender que no se pretende que la invención esté limitada a las formas específicas descritas. Por el contrario, se pretende que la invención abarque todas las modificaciones y formas alternativas comprendidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi, comprendiendo los silsesquioxanos modificados con alcoxi uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen la fórmula



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

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,  $S_aR^6$ ,  $NR^6_2$ ,  $OR^6$ ,  $CO_2H$ ,  $SCOR^6$ ,  $CO_2R^6$ , OH, olefinas, epóxidos, grupos amino, grupos vinilo, acrilatos y metacrilatos, en donde  $a = 1$  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 5 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,

en donde los silsesquioxanos modificados con alcoxi consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y están esencialmente libres de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada,

y en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando se trata mediante hidrólisis ácida prácticamente total.

2. Una mezcla como se define en la reivindicación 1, en donde al menos uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  del silsesquioxano modificado con alcoxi es un grupo que se puede unir a un elastómero.

3. Una mezcla como se define en la reivindicación 2, en donde el al menos uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste en un grupo mercaptoalquilo, un grupo mercaptoalquilo bloqueado, y un grupo orgánico que contiene una cadena de 2 a 8 átomos de azufre.

4. Una mezcla como se define en la reivindicación 1, en donde al menos uno del uno o más compuestos comprende un alquilsilsesquioxano modificado con alcoxi,

5. Una mezcla como se define en la reivindicación 4, en donde el silsesquioxano modificado con alquilo alcoxi comprende un alquil-co-mercaptosilsesquioxano modificado con alcoxi.

6. Un método para fabricar una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que comprende:

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

(i) agua;

(ii) alcohol;

(iii) un R-trialcoxisilano, un R-triclorosilano, o una mezcla de los mismos

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  $R^3$  se seleccionan del grupo que consiste en (1) H o un grupo alquilo que tienen de uno a 20 átomos de carbono, (2) grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, (3) grupos alquilarilo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono, y (4)  $R^5X$ , en donde 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, epóxidos, grupos amino, grupos vinilo, acrilatos y metacrilatos, en donde  $a = 1$  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  $R^6$  se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a 5 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;

(iv) un catalizador de hidrólisis y condensación;

(b) permitir que la mezcla de reacción reaccione durante 0,5 horas a 200 horas; y

(c) recuperar el silsesquioxano modificado con alcoxi,

en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi consiste esencialmente en silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y estando prácticamente exentos de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada,

5 y en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando se trata mediante hidrólisis ácida prácticamente total.

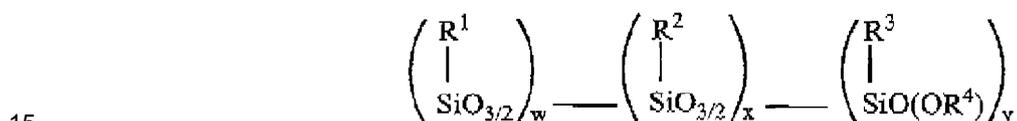
7. Un método como se define en la reivindicación 6, en donde el catalizador de hidrólisis y condensación se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, (1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno), imidazoles, guanidinas y mezclas de los mismos.

8. Un compuesto de caucho vulcanizable que comprende

10 (a) un elastómero;

(b) una carga de refuerzo que comprende sílice o una mezcla de la misma con negro de carbón;

(c) un auxiliar de dispersión de sílice que comprende una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi, comprendiendo los silsesquioxanos modificados con alcoxi uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen la fórmula



y mezclas de los mismos, en donde w, x e y representan fracciones molares, y no es igual a cero, cualquiera de w o x, pero no ambos, pueden ser cero, y w + x + y = 1,00,

20 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> 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<sup>5</sup>X, en donde X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, SH, S<sub>a</sub>R<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup><sub>2</sub>, OR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>H, SCOR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, OH, olefinas, epóxidos, grupos amino, grupos vinilo, acrilatos y metacrilatos, en donde a = 1 a 8, R<sup>5</sup> se selecciona del grupo que consiste en grupos alquileo que tienen de uno a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquileo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a 5 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,

25

en donde los silsesquioxanos modificados con alcoxi consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y esencialmente libres de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada,

30 y en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando se trata mediante hidrólisis ácida prácticamente total; y

(d) un agente de curado.

9. Un compuesto de caucho como se define en la reivindicación 8, en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi está presente en una cantidad de 0,1% a 20% en peso basado en la sílice.

35 10. Un compuesto de caucho como se define en la reivindicación 8, en donde una cantidad de alcohol liberado como COV durante la composición y el procesamiento posterior es de cero a 0,1% en peso del compuesto de caucho.

11. Un compuesto de caucho como se define en la reivindicación 8, en donde el elastómero se selecciona del grupo que consiste en homopolímeros de un monómero de dieno conjugado, y copolímeros y terpolímeros de los monómeros de dieno conjugado con monómeros aromáticos monovinílicos y trienos.

40 12. Un neumático que incluye al menos un componente que comprende un caucho vulcanizado fabricado a partir del compuesto de caucho vulcanizable según la reivindicación 8.

13. El neumático de la reivindicación 12, en donde el componente del neumático se selecciona del grupo que consiste en bandas de rodadura, subbandas de rodadura, flancos, capas de refuerzo, rellenos de talón, ápice, tira de fijación del talón, inserto del flanco, recubrimiento del alambre, forros, y combinaciones de los mismos.

14. El neumático de la reivindicación 13, en donde el componente del neumático es una banda.

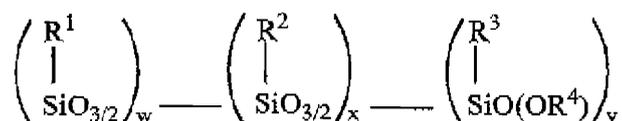
45 15. Un método para producir una composición de caucho vulcanizable con una baja liberación de COV durante la composición que comprende:

(a) formar una mezcla mezclando entre sí a una temperatura de mezclado:

(i) un elastómero;

(ii) una carga de refuerzo que comprende sílice o una mezcla de la misma con negro de carbón; y

5 (iii) un auxiliar de dispersión de sílice que comprende una mezcla de silsesquioxano modificado con alcoxi, comprendiendo el silsesquioxano modificado con alcoxi uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen la fórmula



y mezclas de los mismos, en donde w, x e y representan fracciones molares, y no es igual a cero, cualquiera de w o x, pero no ambos, pueden ser cero, y w + x + y = 1,00,

10 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> 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<sup>5</sup>X, en donde X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, SH, S<sub>a</sub>R<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup><sub>2</sub>, OR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>H, SCOR<sup>6</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, OH, olefinas, epóxidos, grupos amino, grupos vinilo, acrilatos y metacrilatos, en donde a = 1 a 8, R<sup>5</sup> se selecciona del grupo que consiste en grupos alquileo que tienen de uno a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquileo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a 5 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;

15 (iv) un agente de curado;

20 (b) enfriar la muestra a una temperatura por debajo de la temperatura de mezclado; y

(c) mezclar un agente de vulcanización en la mezcla a una temperatura a la que no se inicie la vulcanización, en donde los silsesquioxanos modificados con alcoxi consisten esencialmente en una mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi que tienen una estructura abierta con un grupo alcoxisililo reactivo, y esencialmente libres de organosilsesquioxanos poliédricos con estructura de jaula cerrada, y en donde la mezcla de silsesquioxanos modificados con alcoxi libera de 0,05% a 10% en peso de alcohol cuando se trata mediante hidrólisis ácida prácticamente total.

25

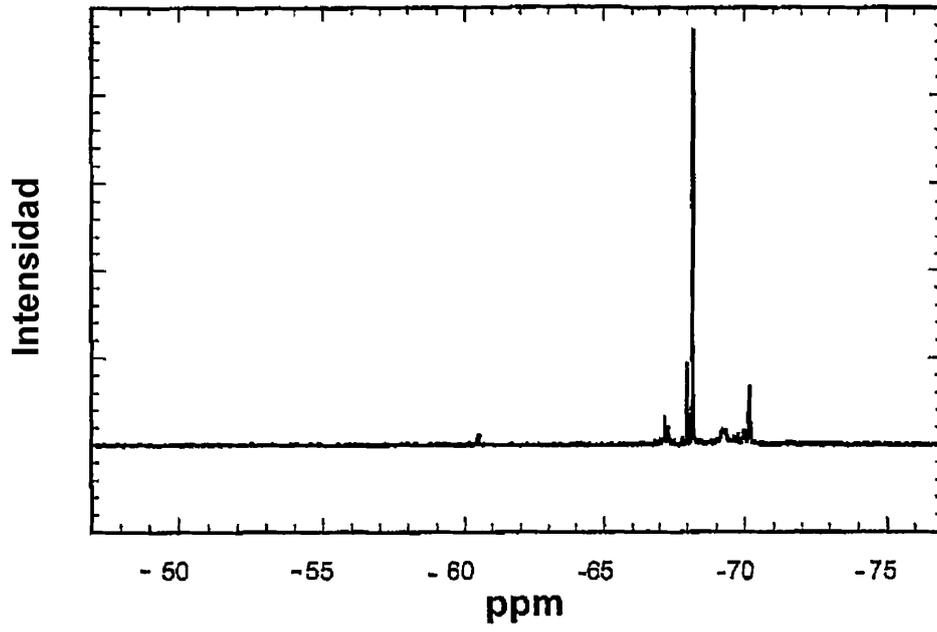


Figura 1

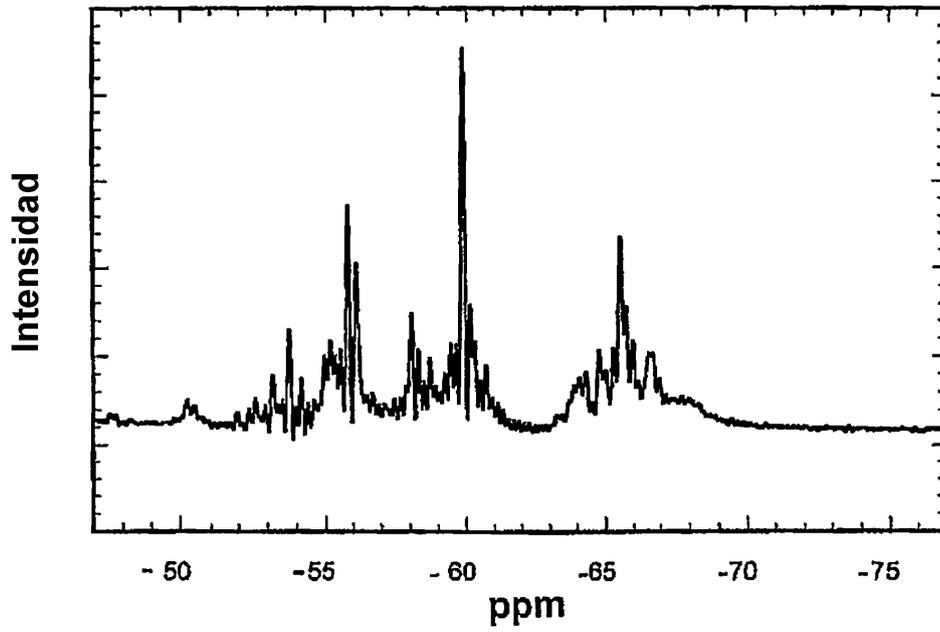


Figura 2

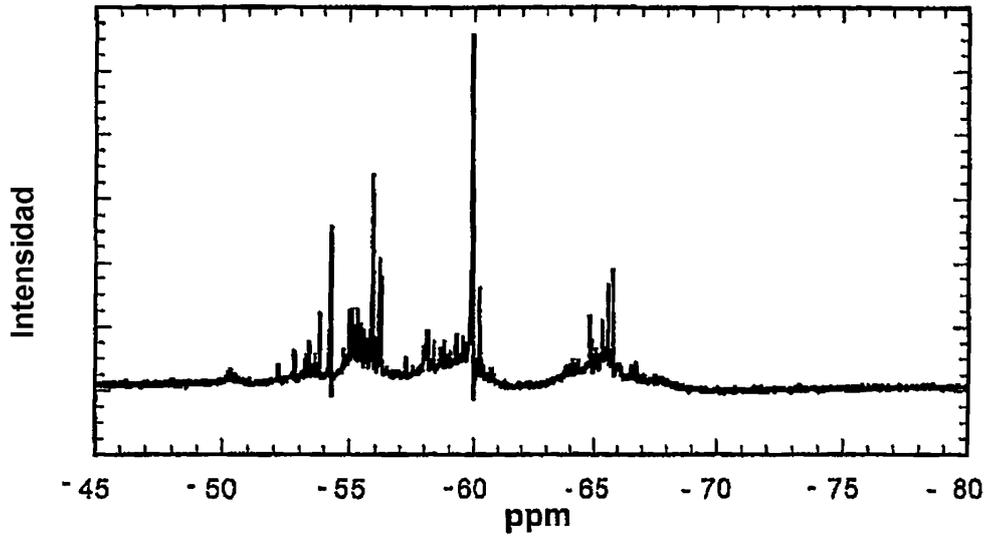


Figura 3

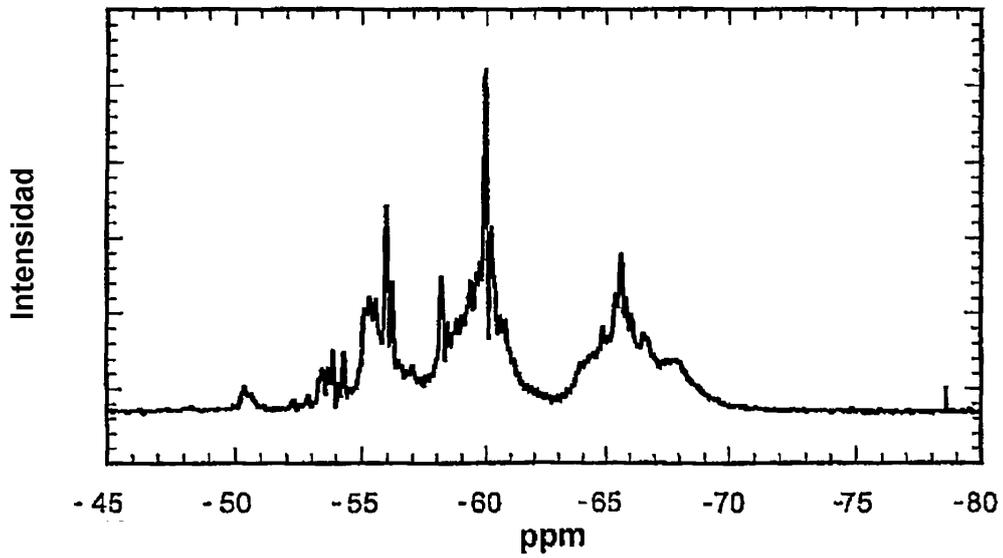


Figura 4