

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 149**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2014** **E 14180912 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017** **EP 2985155**

54 Título: **Mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RÖBEN, CAREN;
KORCH, ANDREA;
LEICK, SABINE;
KUNOWA, KATHRIN y
TSCHERNJAEW, JURI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 637 149 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

Mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético

La invención se refiere a mezclas de mercaptosilano-cera revestidas de material sintético, a procedimientos para su producción, así como a su empleo.

- 5 En la industria de neumáticos se emplean parcialmente silanos de azufre para mejorar la resistencia a la rodadura, el comportamiento de deslizamiento en húmedo y la resistencia al desgaste, en combinación con ácido silícico. Los silanos de azufre empleados normalmente son líquidos, y por lo tanto se deben introducir directamente en el mezclador mediante pesada previa y soldadura de silano líquido, o mediante una dosificación de líquido. Para evitar tal adición costosa, los silanos de azufre se pueden absorber sobre un soporte. En este caso, el soporte no debe reaccionar con el silano de azufre, es decir, debe ser inerte desde el punto de vista químico, para que se disponga de la cantidad de silano completa en la mezcla para neumáticos.

Por los documentos EP 1285926, EP 1683801 y EP 1829922 son conocidos mercaptosilanos, o bien silanos polisulfídicos con grupos poliéter. Los silanos pueden estar también absorbidos sobre un soporte orgánico.

- 15 Además, por el documento KR 85000081 son conocidas mezclas de silano/carga y por el documento WO 2013149790 son conocidas mezclas de mercaptosilano/hollín.

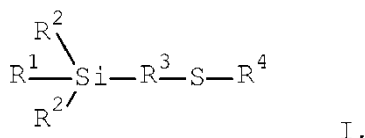
Por lo demás, por el documento US 7078551 son conocidos mercaptosilanos bloqueados sobre soportes.

Por el documento DE 102013203651 son conocidas mezclas de mercaptosilano-polímero.

El inconveniente de las mezclas de mercaptosilano/soporte conocidas es la estabilidad al almacenaje.

- 20 Era tarea de la presente invención poner a disposición mercaptosilanos, que presentan una buena estabilidad al almacenaje y elaborabilidad.

- Es objeto de la invención una mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético, que está caracterizada por que el material sintético del revestimiento de material sintético se selecciona a partir del grupo polipropileno, polietileno, preferentemente LDPE, copolímero de etileno-acetato de vinilo, o mezclas de los materiales sintéticos citados anteriormente, con una temperatura de fusión de 70 - 170°C, preferentemente 85 - 140°C, de modo especialmente preferente 100 - 120°C, y el revestimiento de material sintético presenta un grosor de 100 - 3000 µm, y la mezcla de mercaptosilano-cera contiene al menos un mercaptosilano de la fórmula general I



- 30 siendo R¹ un grupo alquilpoliéter -O-(R⁵-O)_m-R⁶, con R⁵ igual o diferente, un grupo hidrocarburo C1-C30 no ramificado, saturado o insaturado, alifático bienlazante, preferentemente CH₂-CH₂, CH₂-CH(CH₃), -CH(CH₃)-CH₂- o CH₂-CH₂-CH₂, m en media 1 a 30, preferentemente 2 a 20, de modo especialmente preferente 2 a 15, de modo muy especialmente preferente 3 a 10, de modo extraordinariamente preferente 3,5 a 7,9, y estando constituido R⁶ por al menos 1, preferentemente 11 a 30, de modo especialmente preferente 12 a 20 átomos de carbono, y siendo un grupo alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo no sustituido o sustituido, ramificado o no ramificado, monoenzante,

- 35 R² igual o diferente y representando un grupo R¹, C1-C12-alquilo o R⁷O, con R⁷ igual a H, metilo, etilo, propilo, grupo alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo o (R⁸)₃Si C9-C30 ramificado o no ramificado, monoenzante, con R⁸ igual a grupo alquilo o alquenilo C1-C30 ramificado o no ramificado,

R³ un hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, o alifático/aromático mixto bienlazante C1-C30, preferentemente C1-C6, de modo especialmente preferente C3, y

- 40 R⁴ igual a H, CN o (C=O)-R⁹, con R⁹ igual a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, o alifático/aromático mixto monoenzante C1-C30, preferentemente C5 a C30, de modo especialmente preferente C5 a C20, de modo muy especialmente preferente C7 a C15, de modo extraordinariamente preferente C7 a C11,

ES 2 637 149 T3

y al menos una cera, preferentemente cera parafínica, de modo especialmente preferente una mezcla de diversas ceras parafínicas, de modo especialmente preferente una mezcla de ceras n- e iso-parafínicas, con un punto de solidificación de 30 - 160°C, preferentemente 40 - 130°C, de modo especialmente preferente 60 - 80°C.

La temperatura de fusión del material sintético se determina según la norma ISO 3146:2000.

- 5 La determinación del punto de solidificación de la cera se efectúa según la norma DIN ISO 2207.

El revestimiento de material sintético puede contener > 90 % en peso, preferentemente ≥ 95 % en peso, de modo especialmente preferente > 97 % en peso de material sintético. El revestimiento de material sintético puede estar constituido por polipropileno, polietileno, preferentemente LDPE, copolímero de etileno-acetato de vinilo, o mezclas de los materiales sintéticos citados anteriormente.

- 10 El revestimiento de material sintético puede envolver completamente la mezcla de mercaptosilano-cera.

El revestimiento de material sintético puede ser preferentemente una bolsa de material sintético.

- 15 El material sintético puede tener una temperatura de transición vítrea de -80 - +10°C. De modo especialmente preferente, un copolímero de etileno-acetato de vinilo puede tener una temperatura de transición vítrea de -30 - -10°C, polietileno puede tener una temperatura de transición vítrea de -100 - -20°C, y polipropileno puede tener una temperatura de transición vítrea de -30 - +10°C.

La temperatura de transición vítrea se puede determinar según la norma DIN EN ISO 11357-2.

El material sintético puede tener una masa molecular promedio de 50.000 - 1.000.000 g/mol, preferentemente de 80.000 - 500.000 g/mol, de modo especialmente preferente de 100.000 - 250.000 g/mol. La masa molecular promedio se puede determinar según la norma DIN EN ISO 16014-5.

- 20 El material sintético puede tener una tasa de fusión-fluidez de masa (MFR) de 0,2 - 30 g/10min (DIN EN ISO 1133: 190°C/2,16kg). De modo especialmente preferente, un copolímero de etileno-acetato de vinilo puede tener una tasa de fusión-fluidez de masa de 0,4 - 1,0 g/10min, polietileno puede tener una tasa de fusión-fluidez de masa de 1,0 - 5,0 g/10min, y polipropileno puede tener una tasa de fusión-fluidez de masa de 20 - 30 g/10min.

- 25 El copolímero de etileno-acetato de vinilo es un copolímero de acetato de vinilo y etileno y puede contener un 4 - 30% en peso, preferentemente un 4,3 - 6,7 % en peso de acetato de vinilo (DIN EN ISO 4613-2).

El material sintético polietileno puede ser HDPE o LDPE. El material sintético LDPE puede tener una temperatura de fusión entre 105°C y 130°C. El material sintético HDPE puede tener una temperatura de fusión entre 125°C y 150°C. El material sintético polipropileno (PP) puede tener una temperatura de fusión entre 140 y 170°C, y el copolímero de etileno-acetato de vinilo puede tener una temperatura de fusión entre 70°C y 125°C.

- 30 El material sintético polietileno puede ser un LDPE con una densidad de 0,915 - 0,935 g/cm³ o un HDPE con una densidad de 0,94 - 0,97 g/cm³. El polipropileno puede tener una densidad de 0,895 - 0,92 g/cm³. El copolímero de etileno-acetato de vinilo puede tener una densidad de 0,92 - 1,0 g/cm³. La densidad del material sintético se puede determinar según la norma DIN EN ISO 1183.

- 35 El revestimiento de material sintético, preferentemente la bolsa de material sintético, puede presentar un grosor de lámina preferentemente de 100 - 1000 μm , de modo especialmente preferente de 100 - 250 μm .

- 40 La permeabilidad al vapor de agua para el revestimiento de material sintético, preferentemente la bolsa de material sintético, puede ser menor que 10 g/(m²d), preferentemente menor que 5 g/(m²d), de modo especialmente preferente menor que 1 g/(m²d), a un 85 % de humedad relativa y 23°C. Las permeabilidades al oxígeno para el revestimiento de material sintético, preferentemente la bolsa de material sintético, puede ser menores que 15000 cm³/(m² d bar), preferentemente menores que 10000 cm³/(m² d bar), de modo especialmente preferente menores que 3000 cm³/(m² d bar), a un 85 % de humedad relativa y 25°C.

La permeabilidad al vapor de agua se puede determinar según la norma DIN 53122-2.

La permeabilidad al oxígeno se puede determinar según la norma DIN 53380-2.

La mezcla de mercaptosilano-cera puede contener al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 70-95 % en peso, de modo muy especialmente preferente al menos un 80-85 % en peso de mercaptosilano de la fórmula general I, referido a la mezcla de mercaptosilano-cera.

5 La proporción ponderal de mercaptosilano de la fórmula general I respecto a cera puede presentar 10:90 a 95:5, preferentemente 55:45 a 90:10, de modo especialmente preferente 80:20 a 85:15. La cera empleada puede presentar una penetración a la aguja de 14 - 26 1/10 mm, preferentemente de 15 - 20 1/10 mm a 25°C.

La penetración a la aguja se puede medir según la norma DIN 51579.

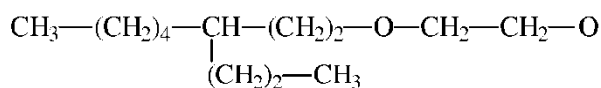
10 Los mercaptosilanos de la fórmula general I pueden ser compuestos en los que R¹ es un grupo alquilpoliéter -O-(R⁵-O)_m-R⁶, con R⁵, igual o diferente, un grupo hidrocarburo C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático bienlazante, m en media es 1 a 30, y R⁶ está constituido por al menos 11 átomos de carbono, y es un grupo alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo no sustituido o sustituido, ramificado o no ramificado monoenzante,

R² es igual y representa un grupo C1-C12-alquilo o R⁷O, con R⁷ igual a H, etilo, propilo, grupo alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo C9-C30 ramificado o no ramificado, o grupo (R⁸)₃Si, con R⁸ igual a un grupo alquilo o alquenilo C1-C30 ramificado o no ramificado,

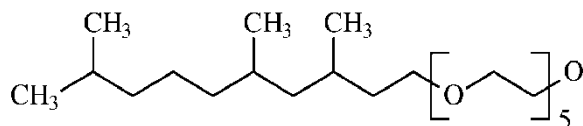
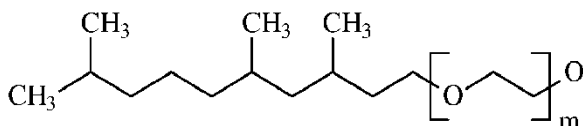
15 R³ es un grupo hidrocarburo C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, bienlazante, y

R⁴ igual a H, CN o (C=O)-R⁹, con R⁹ igual a un grupo hidrocarburo C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, monoenzante.

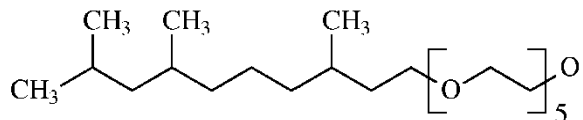
20 Los mercaptosilanos de la fórmula general I pueden ser compuestos en los que R¹ es igual a -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₁H₂₃, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₂H₂₅, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₄H₂₉, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₅H₃₁, -O-(C₂H₄-O)₃-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₄-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₆-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₇-C₁₃H₂₇, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₀CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₁CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₃CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₄CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₃-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₄-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₆-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₇-(CH₂)₁₂CH₃,



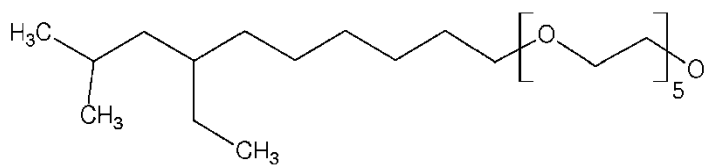
25



30



o

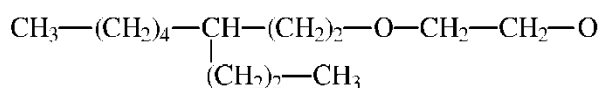


R² es diferente y representa un grupo R¹, C1-C12-alquilo o R⁷O, con R⁷ igual a H, metilo, etilo, propilo, grupo alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo C9-C30 ramificado o no ramificado, monoenzante, o grupo (R⁸)₃Si, con R⁸ igual a grupo alquilo o alquenilo C1-C30 ramificado o no ramificado.

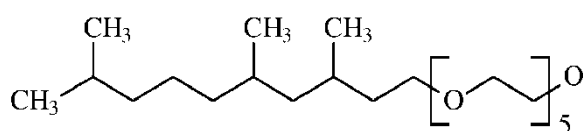
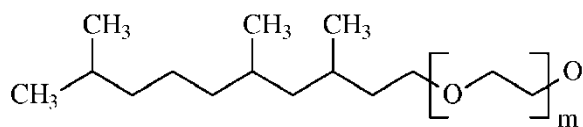
- 5 R³ es un grupo hidrocarburo C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, bienlazante, y

R⁴ es igual a H, CN o (C=O)-R⁹, con R⁹ igual a un grupo hidrocarburo C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, o alifático/aromático mixto, monoenzante.

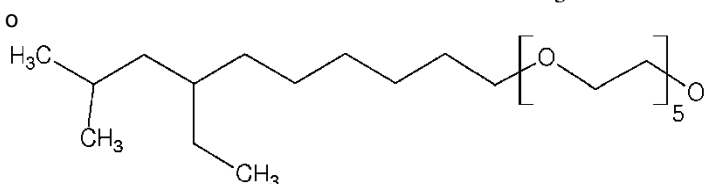
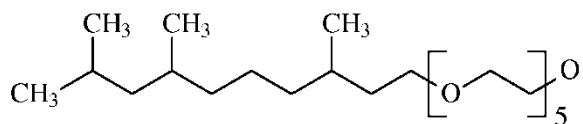
- 10 Los mercaptosilanos de la fórmula general I pueden ser compuestos en los que R¹ es igual a -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₁H₂₃, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₂H₂₅, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₄H₂₉, -O-(C₂H₄-O)₅-C₁₅H₃₁, -O-(C₂H₄-O)₃-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₄-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₆-C₁₃H₂₇, -O-(C₂H₄-O)₇-C₁₃H₂₇, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₀CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₁CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₃CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₅-(CH₂)₁₄CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₃-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₄-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₆-(CH₂)₁₂CH₃, -O-(CH₂CH₂-O)₇-(CH₂)₁₂CH₃,



15



20



R² es igual a un grupo R¹,

- 25 R³ es un grupo hidrocarburo C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, o alifático/aromático mixto, bienlazante, y

R⁴ es igual a H, CN o (C=O)-R⁹, con R⁹ igual a un grupo hidrocarburo C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, o alifático/aromático mixto, monoenzante.

Compuestos preferentes de la fórmula I con R⁴ = H pueden ser:

- [(C₁₁H₂₃O-(CH₂-CH₂O)₂](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- 5 [(C₁₁H₂₃O-(CH₂-CH₂O)₃](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₁H₂₃O-(CH₂-CH₂O)₄](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₁H₂₃O-(CH₂-CH₂O)₅](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₁H₂₃O-(CH₂-CH₂O)₆](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₂](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- 10 [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₃](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₄](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₅](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₆](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₂](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- 15 [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₃](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₄](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₅](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₆](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₂](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- 20 [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₃](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₄](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₅](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₆](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₅H₃₁O-(CH₂-CH₂O)₂](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- 25 [(C₁₅H₃₁O-(CH₂-CH₂O)₃](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₅H₃₁O-(CH₂-CH₂O)₄](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₅H₃₁O-(CH₂-CH₂O)₅](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,
- [(C₁₅H₃₁O-(CH₂-CH₂O)₆](EtO)₂Si(CH₂)₃SH,

- $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 5 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 10 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 15 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 20 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 25 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$

- $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 5 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 10 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 15 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH,$
 20 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH,$
 25 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH,$

- $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH,$
 5 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH,$
 10 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH,$
 15 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH,$
 20 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH,$
 25 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$

- $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 5 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 10 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 15 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 20 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 25 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$

- $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 5 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 10 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 15 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 20 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 25 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$

- $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 5 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 10 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 15 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 20 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 25 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$

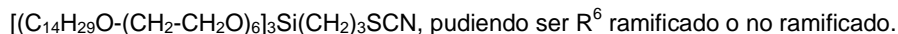
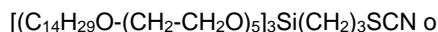
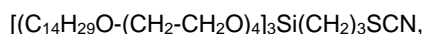
- $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 5 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH.$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 10 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 15 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 20 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH$ o
 $[(C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-SH,$ pudiendo ser R⁶ ramificado o no ramificado.

Compuestos preferentes de la fórmula I con R⁴ = CN pueden ser:

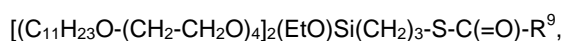
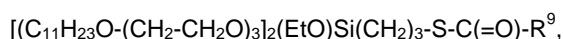
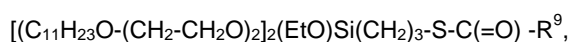
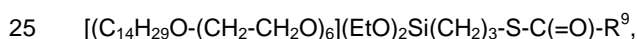
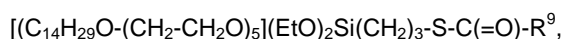
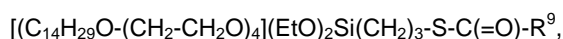
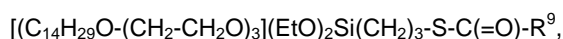
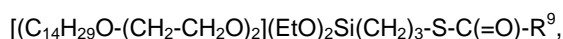
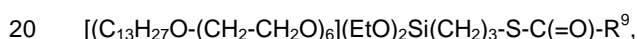
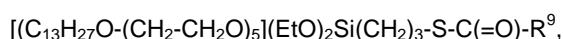
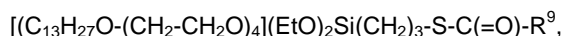
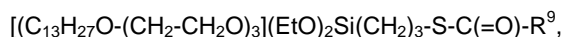
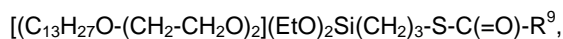
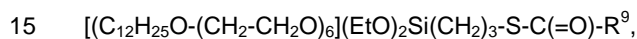
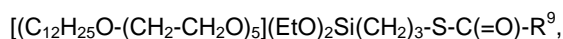
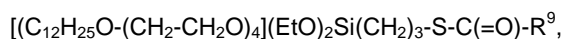
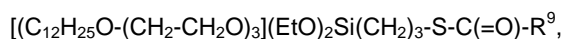
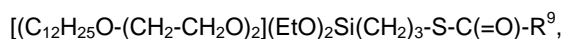
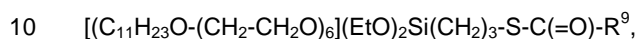
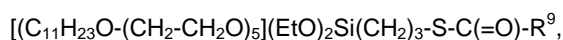
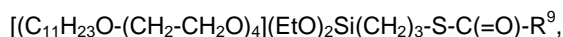
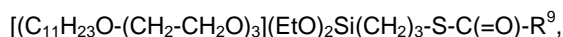
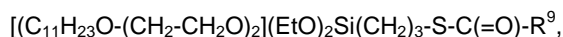
- 25 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$

- $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 5 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 10 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 15 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 20 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 25 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$

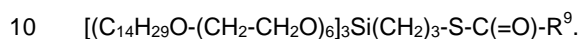
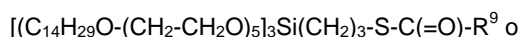
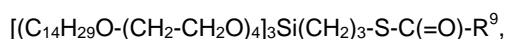
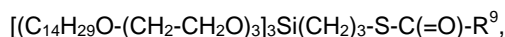
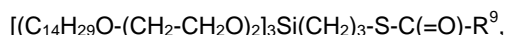
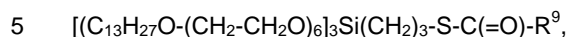
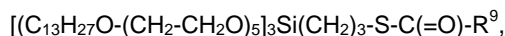
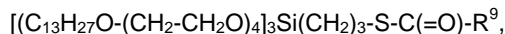
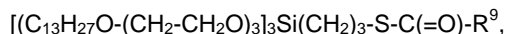
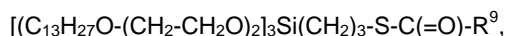
- $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 5 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 10 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 15 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 20 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 25 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SCN,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SCN,$



- 5 Compuestos preferentes de la fórmula I con $R^4 = -C(=O)-R^9$ y $R^9 = -C_5H_{11}, -C_6H_{13}, -C_7H_{15}, -C_8H_{17}, -C_9H_{19}, -C_{10}H_{21}, -C_{11}H_{23}, -C_{12}H_{25}, -C_{13}H_{27}, -C_{14}H_{29}, -C_{15}H_{31}, -C_{16}H_{33}, -C_{17}H_{35}$ y $-C_6H_5$ (fenilo) ramificado o no ramificado pueden ser:



- $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 5 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 10 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 15 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 20 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 25 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3-S-C(=O)-R^9,$



R⁶ puede ser preferentemente alquilo C₁₂ a C₁₇, de modo muy especialmente preferente C₁₂ a C₁₆, de modo extraordinariamente preferente C₁₂ a C₁₄, alquilo no sustituido o sustituido, ramificado o no ramificado, monoenzante.

R⁶ puede ser un grupo alquilo -C₁₁H₂₃, -C₁₂H₂₅, -C₁₃H₂₇, -C₁₄H₂₉, -C₁₅H₃₁, -C₁₆H₃₃ o -C₁₇H₃₅.

15 R⁶ puede ser preferentemente alqueno C₁₁ a C₃₅, de modo especialmente preferente C₁₁ a C₃₀, de modo muy especialmente preferente C₁₂ a C₃₀, de modo extraordinariamente preferente C₁₃ a C₂₀, no sustituido o sustituido, ramificado o no ramificado, monoenzante.

20 R⁶ puede ser preferentemente aralquilo C₁₁ a C₁₄ y/o C₁₆ a C₃₀, de modo muy especialmente preferente C₁₁ a C₁₄ y/o C₁₆ a C₂₅, de modo extraordinariamente preferente C₁₂ a C₁₄ y/o C₁₆ a C₂₀, no sustituido o sustituido, ramificado o no ramificado, monoenzante.

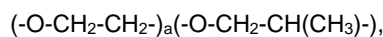
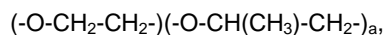
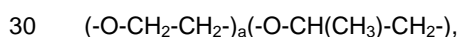
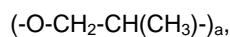
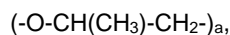
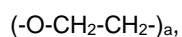
R⁶ puede ser como alqueno C₁₁H₂₁, -C₁₂H₂₃, -C₁₃H₂₅, -C₁₄H₂₇, -C₁₅H₂₉, -C₁₆H₃₁ o -C₁₇H₃₃.

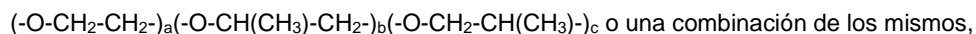
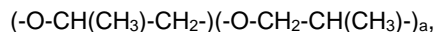
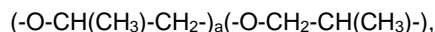
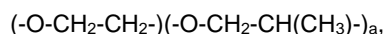
R¹ puede ser un aceite de ricino alcoxilado (por ejemplo CAS 61791-12-6).

R¹ puede ser una oleilamina alcoxilada (por ejemplo CAS 26635-93-8).

25 El grupo poliéter (R⁵O)_m puede contener unidades óxido de etileno y propileno estadísticas, o bloques de poliéter constituidos por óxido de polietileno y óxido de polipropileno.

El grupo poliéter (R⁵-O)_m puede ser preferentemente:





5 siendo a, b y c independientes entre sí, y siendo

a igual a 1-50, preferentemente 2-30, de modo especialmente preferente 3-20, de modo muy especialmente preferente 4-15, de modo extraordinariamente especialmente preferente 5-12,

b igual a 1-50, preferentemente 2-30, de modo especialmente preferente 3-20, de modo muy especialmente preferente 4-15, de modo extraordinariamente especialmente preferente 5-12 y

10 c igual a 1-50, preferentemente 2-30, de modo especialmente preferente 3-20, de modo muy especialmente preferente 4-15, de modo extraordinariamente especialmente preferente 5-12.

Los índices a, b y c son números enteros y designan el número de unidades recurrentes.

El grupo $(R^5-O)_m$ puede contener, para R^4 igual a -H, -CN o $-C(=O)-R^9$, preferentemente unidades óxido de etileno- $(CH_2-CH_2-O)_a$ u óxido de propileno- $(CH(CH_3)-CH_2-O)_a$, o bien $(CH_2-CH(CH_3)-O)_a$.

15 El grupo $(R^5-O)_m$ puede contener, para R^4 igual a -H, -CN o $-C(=O)-R^9$, preferentemente unidades óxido de etileno- $(CH_2-CH_2-O)_a$ y óxido de propileno- $(CH(CH_3)-CH_2-O)_a$, o bien $(CH_2-CH(CH_3)-O)_a$, distribuidas estadísticamente o en bloques.

20 El grupo alquilpoliéter $(R^5-O)_m$ puede contener, para R^4 igual a -H, preferentemente unidades óxido de etileno- $(CH_2-CH_2-O)_a$ y óxido de propileno- $(CH(CH_3)-CH_2-O)_a$, o bien $(CH_2-CH(CH_3)-O)_a$, distribuidas estadísticamente o en bloques.

El grupo $(R^5-O)_m$ puede contener, para R^4 igual a -H, preferentemente unidades óxido de propileno- $(CH(CH_3)-CH_2-O)_a$, o bien $(CH_2-CH(CH_3)-O)_a$.

El grupo alquilpoliéter $O-(R^5-O)_m-R^6$, para R^4 igual a -H, -CN o $-C(=O)-R^9$, puede ser:

25 $O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{11}H_{23}$, $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{11}H_{23}$, $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{11}H_{23}$, $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{11}H_{23}$, $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{11}H_{23}$, $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_{11}H_{23}$,

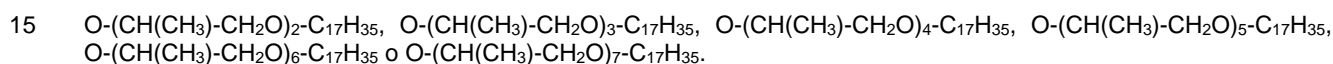
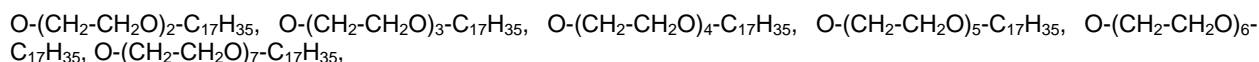
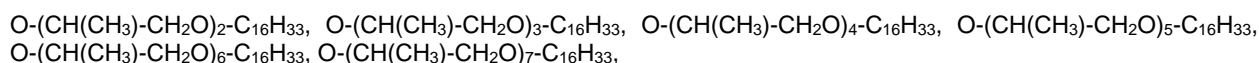
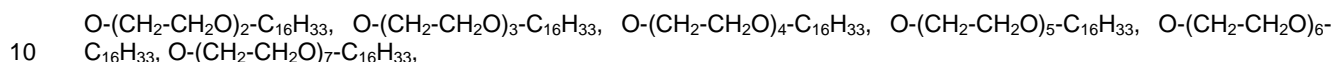
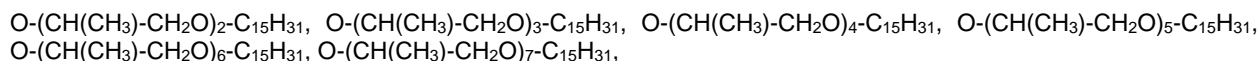
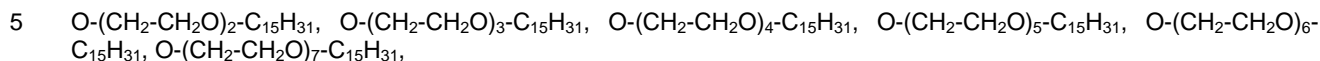
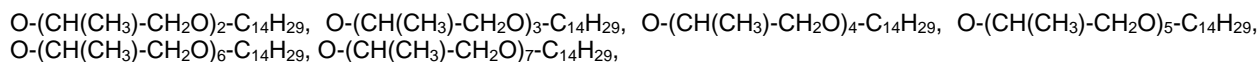
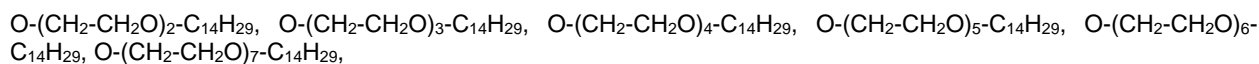
$O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{11}H_{23}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{11}H_{23}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{11}H_{23}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{11}H_{23}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{11}H_{23}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{11}H_{23}$,

$O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{12}H_{25}$, $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{12}H_{25}$, $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{12}H_{25}$, $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{12}H_{25}$, $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{12}H_{25}$, $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_{12}H_{25}$,

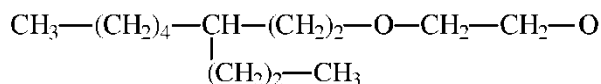
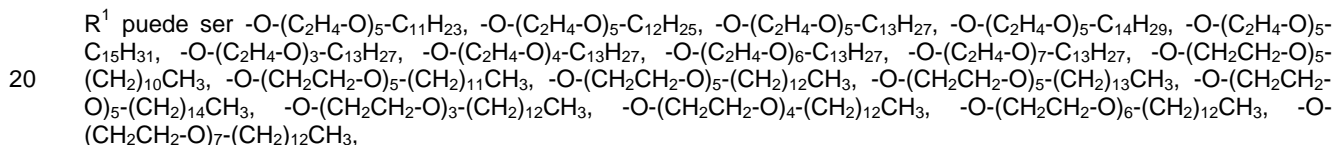
30 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{12}H_{25}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{12}H_{25}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{12}H_{25}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{12}H_{25}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{12}H_{25}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{12}H_{25}$,

$O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{13}H_{27}$, $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{13}H_{27}$, $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{13}H_{27}$, $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{13}H_{27}$, $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{13}H_{27}$, $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_{13}H_{27}$,

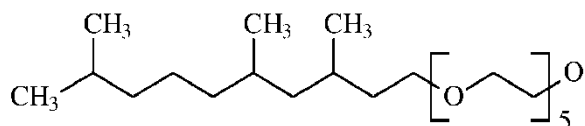
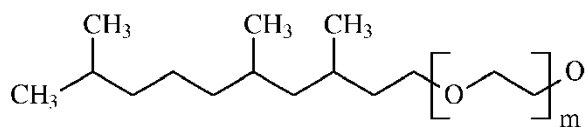
35 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{13}H_{27}$,



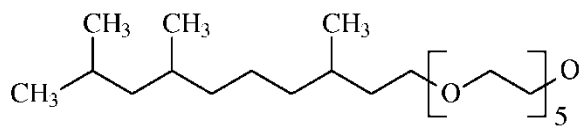
El grupo R^5 puede estar sustituido. El grupo R^6 puede ser $C_{13}H_{27}$.

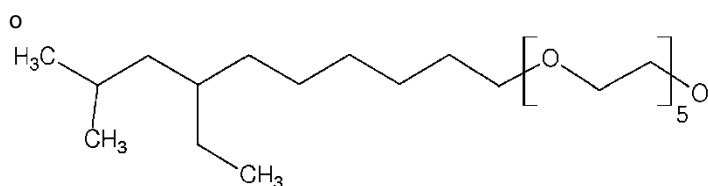


25



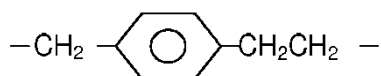
30





5 El índice de ramificación medio de la cadena de carbono R^6 puede ser 1 a 5, preferentemente 1,2 a 4. El índice de saponificación medio está definido en este caso como el número de grupos CH_3 1.

R^3 puede significar CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH_2$, $CH(CH_3)$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH(CH_3)CH_2$, $C(CH_3)_2$, $CH(C_2H_5)$, $CH_2CH_2CH(CH_3)$, $CH_2CH(CH_3)CH_2$ o



10 La mezcla de mercaptosilano-cera puede contener una mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I, y en caso dado sus productos de condensación.

La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener mercaptosilanos de la fórmula general I con diversos valores de m.

15 La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener mercaptosilanos de la fórmula general I con diversos grupos R^6 . Los grupos R^6 pueden presentar en este caso diferentes longitudes de cadena de átomos de C.

La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener diferentes mercaptosilanos de la fórmula general I con diferentes grupos R^1 y R^2 , estando constituidos los grupos R^1 y R^2 por grupos alcoxi y alquilpoliéter.

20 La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener diferentes mercaptosilanos de la fórmula general I con diferente R^2 .

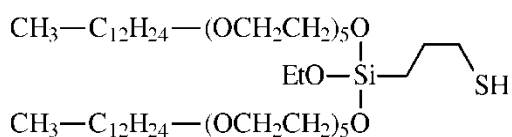
La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener diferentes mercaptosilanos de la fórmula general I con diversos grupos R^1 y R^2 , estando constituidos los grupos R^1 por grupos alquilpoliéter, y los grupos R^2 por grupos etoxi, y teniendo R^6 una longitud de cadena de alquilo de 13 átomos de carbono, siendo R^5 etileno y m en media 5.

25 La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener diferentes mercaptosilanos de la fórmula general I, siendo R^2 iguales o diferentes y representando un grupo etoxi o alquilpoliéter (R^1), teniendo R^6 una longitud de cadena de alquilo de 13 átomos de carbono, siendo R^5 igual a etileno y m en media 5, y siendo diferente R^2 .

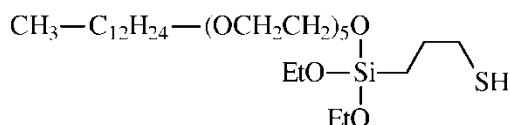
30 La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener diferentes mercaptosilanos de la fórmula general I, siendo R^1 y R^2 grupos alcoxi y alquilpoliéter, y estando constituido R^6 por diversas longitudes de cadena de átomos de C.

La mezcla de diferentes mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener diversos mercaptosilanos de la fórmula general I, siendo R^2 iguales o diferentes y representando un grupo alcoxi o alquilpoliéter (R^1), y siendo R^2 diferente en la mezcla, estando constituido R^6 por diversas longitudes de cadena de C.

35 La mezcla de diversos mercaptosilanos de la fórmula general I puede contener preferentemente



y/o



y en caso dado productos de hidrólisis y/o condensación de los compuestos citados anteriormente.

- 5 A partir de los mercaptosilanos de la fórmula I, mediante adición de agua, y en caso dado adición de aditivos, se pueden formar fácilmente productos de condensación, es decir, oligo- y polisiloxanos.

Estos siloxanos oligómeros o polímeros de los compuestos de la fórmula I se pueden emplear como reactivos de copulación para las mismas aplicaciones que los compuestos monómeros de la fórmula I.

- 10 Los compuestos de mercaptosilano se pueden emplear también como mezcla de siloxanos oligómeros o polímeros de mercaptosilanos de la fórmula general I, o como mezclas de mercaptosilanos de la fórmula general I con mezclas de siloxanos oligómeros o polímeros de mercaptosilanos de la fórmula general I.

- 15 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de las mezclas de mercaptosilano-cera revestidas con material sintético según la invención, que está caracterizado por que en un primer paso, mediante mezclado de al menos un mercaptosilano de la fórmula general I con al menos una cera, preferentemente una cera parafínica, de modo especialmente preferente una mezcla de diversas ceras parafínicas, en especial preferentemente una mezcla de ceras n- e iso-parafínicas, con un punto de solidificación de 30 - 160°C, preferentemente de 40 - 130°C, de modo especialmente preferente de 60 - 80°C, se obtiene una mezcla de mercaptosilano-cera, y en un segundo paso se carga una bolsa de material sintético, seleccionándose el material sintético de la bolsa a partir del grupo polipropileno, polietileno, preferentemente LDPE, copolímero de etileno-acetato de vinilo, o mezclas de los materiales sintéticos citados anteriormente con una temperatura de fusión de 70 - 170°C, preferentemente 85 - 140°C, de modo especialmente preferente 100 - 120°C, y presentando el revestimiento de material sintético un grosor de 100 - 3000 µm, con la mezcla de mercaptosilano-cera del primer paso, y se cierra.

- 20 La bolsa de material sintético puede contener > 90 % en peso, preferentemente \geq 95 % en peso, de modo especialmente preferente > 97 % en peso de material sintético. La bolsa de material sintético puede estar constituida por polipropileno, polietileno, preferentemente LDPE, copolímero de etileno-acetato de vinilo, o mezclas de los materiales sintéticos citados anteriormente.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de manera continua o discontinua.

La proporción ponderal de mercaptosilano de la fórmula general I respecto a cera puede ascender a 10:90 hasta 95:5, preferentemente a 80:20 hasta 85:15.

- 30 En el primer paso del procedimiento según la invención se puede producir la mezcla de mercaptosilano-cera a temperaturas de 30 - 160°C, preferentemente de 40 - 130°C, de modo especialmente preferente de 60 - 80°C.

En el segundo paso del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo la carga de la bolsa de material sintético con la mezcla de mercaptosilano-cera a una temperatura de 30 - 160°C, preferentemente de 40 - 130°C, de modo especialmente preferente de 60 - 80°C.

- 35 Para evitar reacciones de condensación, la producción de la mezcla de mercaptosilano-cera y/o la carga de la bolsa de material sintético se pueden llevar a cabo en un entorno anhidro, de modo especialmente preferente en una atmósfera de gas inerte.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a presión normal.

- 40 El mezclado de mercaptosilano de la fórmula general I con la cera del primer paso del procedimiento según la invención se puede efectuar mediante un agregado de amasado, agitación o mezclado temperable. Mediante el empleo de tal agregado de amasado, agitación o mezclado se puede obtener un movimiento y entremezclado uniforme de producto.

En este caso, representa una magnitud característica común para la clasificación de mezcladores comerciales el índice de Froude (Fr), que indica la proporción de aceleración centrífuga y aceleración terrestre.

5 Además de mezcladores de marcha lenta con $Fr < 1$, como por ejemplo mezcladores de caída libre o empuje, también se pueden emplear mezcladores de marcha rápida con $Fr > 1$, como por ejemplo mezcladores de proyección, pero también mezcladores centrífugos con $Fr \gg 1$. En el caso de un mezclador de empuje de marcha lenta se pueden emplear, por ejemplo, mezcladores de tambor (a modo de ejemplo de la firma Engelsmann) o mezcladores de dos árboles (a modo de ejemplo de la firma Gericke o de la firma Forberg). Como mezcladores de marcha rápida para el intervalo $Fr > 1$ se pueden emplear, por ejemplo, mezcladores de reja (a modo de ejemplo de la firma Lödige), o mezcladores de dos árboles verticales (a modo de ejemplo de la firma Amixon). En el intervalo $Fr \gg 1$ se pueden emplear mezcladores centrífugos o intensivos (a modo de ejemplo de la firma Eirich o de la firma Mixaco).

En este caso, la temperatura en el mezclado puede situarse por encima del punto de solidificación de la cera. La cera fundida previamente se puede introducir en el mezclador directamente en forma líquida, a modo de ejemplo por medio de toberas.

15 El cierre de la bolsa de material sintético se puede efectuar mediante soldadura, sellado en caliente, sellado en frío, sellado ultrasónico o cierre con clip de obturación (por ejemplo de material sintético).

20 La mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención puede contener adicionalmente cargas, preferentemente ácidos silícicos u hollín, así como otras sustancias auxiliares de caucho, como aceleradores de reacción, agentes antienviejamiento, estabilizadores térmicos, agentes antisolares, agentes de protección frente a ozono, agentes auxiliares de elaboración, plastificantes, colas, agentes propulsores, colorantes, pigmentos, ceras, agentes eluyentes, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos, así como activadores, como trietanolamina, polietilenglicol, y/o hexanotriol. Estos compuestos son conocidos en la industria del caucho. En especial, éstos pueden ser – sin limitar la invención o los anteriores datos con las siguientes sustancias: fenoles substituidos, aminas aromáticas, por ejemplo derivados de fenilendiamina, aminas con impedimento estérico, como por ejemplo 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolinas, sales metálicas, silanos, ácidos carboxílicos de cadena larga, ácidos grasos, sales de cinc, jabones de cinc o resinas.

30 La mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención se puede emplear como agente adhesivo entre materiales inorgánicos, por ejemplo fibras de vidrio, metales, cargas oxídicas, ácidos silícicos y polímeros orgánicos, por ejemplo duroplásticos, termoplásticos o elastómeros, o bien como agente reticulante y agente de modificación de superficie. La mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención se puede emplear como reactivo de copulación en mezclas de caucho, a modo de ejemplo en bandas de rodadura de neumáticos.

Otro objeto de la invención es una mezcla de caucho, que contiene

- 35 (A) al menos un caucho,
 (B) al menos una carga, preferentemente ácido silícico precipitado, y
 (C) al menos una mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención.

Como caucho se pueden emplear caucho natural y/o cauchos sintéticos. Se describen cauchos sintéticos preferentes, a modo de ejemplo, en W. Hofmann, Kautschuktechnologie, editorial Genter, Stuttgart 1980. Éstos pueden ser, entre otros,

- 40 • polibutadieno (BR),
 • poliisopreno (IR),
 • copolímeros de estireno/butadieno, a modo de ejemplo SBR en emulsión (E-SBR) o SBR en disolución (L-SBR), preferentemente con contenidos en estireno de un 1 a un 60 % en peso, de modo especialmente preferente de un 5 a un 50 % en peso (SBR),
 45 • cloropreno (CR)
 • copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR),

ES 2 637 149 T3

- copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo de un 5 a un 60, preferentemente un 10 a un 50 % en peso (NBR),
 - caucho NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado (HNBR),
 - copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM),
- 5
- cauchos citados anteriormente, que poseen adicionalmente grupos funcionales, como por ejemplo grupos carboxi, silanol, amino, mercapto o epoxi, a modo de ejemplo NR epoxidado, NBR carboxi-funcionalizado o SBR silanol- (-SiOH), o bien siloxi-funcionalizado (-Si-OR),

así como mezclas de estos cauchos.

- 10
- En una forma de realización preferente, los cauchos pueden ser vulcanizables al azufre. Para la producción de bandas de rodadura de neumáticos PKW se pueden emplear en especial cauchos L-SBR polimerizados aniónicamente (SBR en disolución) con una temperatura de transición vítrea por encima de -50°C, así como sus mezclas con cauchos diénicos. De modo especialmente preferente se pueden emplear cauchos L-SBR, cuya parte butadieno presenta una proporción de vinilo de más de un 20 % en peso. De modo muy especialmente preferente,
- 15
- se pueden emplear cauchos L-SBR, cuya parte butadieno presenta una proporción de vinilo de más de un 50 % en peso.

Preferentemente se pueden emplear mezclas de los cauchos citados anteriormente, que presentan una proporción de L-SBR de más de un 50 % en peso, de modo especialmente preferente más de un 60 % en peso.

Para la mezcla de caucho según la invención se pueden emplear como cargas las siguientes cargas:

- 20
- hollines: los hollines a emplear en este caso se producen según el procedimiento de negro de lámpara, horno, negro de gas o térmico, y poseen superficies BET de 20 a 200 m²/g. Los hollines pueden contener, en caso dado, también heteroátomos, como por ejemplo Si.
- 25
- Ácidos silícicos amorfos, producidos, por ejemplo, mediante precipitación de disoluciones de silicatos, o hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio con superficies específicas de 5 - 1000 m²/g, preferentemente 20 - 400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primaria de 10 - 400 nm. Los ácidos silícicos se pueden presentar también, en caso dado, como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.
- Silicatos sintéticos, como silicato de aluminio, silicatos alcalinotérreos, como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies BET de 20 a 400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10 a 400 nm.
- Óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.
- 30
- Silicatos naturales, como caolín y otros ácidos silícidos que se presentan en la naturaleza.
- Fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, madejas)

Preferentemente se pueden emplear ácidos silícicos amorfos, producidos mediante precipitación de disoluciones de silicatos, con superficies BET de 20 a 400 m²/g, de modo especialmente preferente 100 m²/g a 250 m²/g, en cantidades de 5 a 150 partes en peso referido respectivamente a 100 partes de caucho.

- 35
- Las citadas cargas se pueden emplear por separado o en mezcla.

La mezcla de caucho puede contener 5 a 150 partes en peso de carga (B) y 0,1 a 35 partes en peso, preferentemente 2 a 20 partes en peso, de modo especialmente preferente 5 a 20 partes en peso de mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención (C), refiriéndose las partes en peso a 100 partes en peso de caucho.

- 40
- La mezcla de caucho puede contener adicionalmente aceite de silicona y/o alquilsilano.

La mezcla de caucho según la invención puede contener otros agentes auxiliares de caucho conocidos, como por ejemplo reticulantes, aceleradores de vulcanización, aceleradores, inhibidores de reacción, agentes antienviejamiento, estabilizadores, agentes auxiliares de elaboración, plastificantes, ceras u óxidos metálicos, así como, en caso dado, activadores, como trietanolamina, polietilenglicol o hexanotriol.

- 5 Los agentes auxiliares de caucho se pueden emplear en cantidades habituales, que se ajustan, entre otras cosas, al fin de empleo. Pueden ser cantidades habituales, por ejemplo, cantidades de un 0,1 a un 50 % en peso, referido al caucho. Como reticulantes se pueden emplear azufre o donadores de azufre orgánicos.

10 La mezcla de caucho según la invención puede contener otros aceleradores de vulcanización. A modo de ejemplo, se pueden emplear como aceleradores de vulcanización apropiados mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, ditiocarbamatos, tioureas, tiocarbonatos, así como sus sales de cinc, como por ejemplo dibutilditiocarbamato de cinc.

De modo preferente, la mezcla de caucho según la invención puede contener adicionalmente

(D) un acelerador de sulfuro de tiuram y/o carbamato y/o las correspondientes sales de cinc,

(E) un co-activador nitrogenado,

- 15 (F) en caso dado otros agentes auxiliares de caucho, y

(G) en caso dado otros aceleradores,

siendo la proporción ponderal de acelerador (D) respecto a co-activador nitrogenado (E) igual o mayor que 1.

20 La mezcla de caucho según la invención puede contener (D) disulfuro de tetrabenciltiuram o disulfuro de tetrametiltiuram con al menos 0,25 partes en peso, referido a 100 partes en peso de caucho, (E) difenilguanidina con un máximo de 0,25 partes en peso, referido a 100 partes en peso de caucho, y (G) ciclohexil- o dicitclohexilsulfenamida con más partes en peso que (D).

Preferentemente se pueden emplear sulfenamidas junto con guanidinas y tiurams, de modo especialmente preferente ciclohexilsulfenamida o dicitclohexilsulfenamida junto con difenilguanidina y disulfuro de tetrabenciltiuram o disulfuro de tetrametiltiuram.

- 25 Los aceleradores de vulcanización y el azufre se pueden emplear en cantidades de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso, referido al caucho empleado. De modo especialmente preferente se pueden emplear azufre y sulfenamidas en cantidades de un 1 a un 4 % en peso, tiurams en cantidades de un 0,2 a un 1 % en peso, y guanidinas en cantidades de un 0 a un 0,5 % en peso.

30 Las mezclas de caucho según la invención se pueden producir mezclándose al menos un caucho (A), al menos una carga (B), al menos una mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención (C), y en caso dado otros agentes auxiliares de caucho, en un agregado de mezclado.

35 El mezclado de cauchos con la carga, en caso dado agentes auxiliares de caucho, y el mezclado de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención, se puede llevar a cabo en agregados de mezclado habituales, como cilindros, mezcladores internos y extrusoras de mezclado. Tales mezclas de caucho se pueden producir habitualmente en mezcladores internos, mezclándose en primer lugar en una o varias etapas de mezclado termomecánicas sucesivas los cauchos, la carga, la mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención y el agente auxiliar de caucho, a 100 hasta 170°C. En este caso, el orden de adición y el momento de adición de los componentes aislados pueden influir decisivamente sobre las propiedades de mezcla obtenidas. Habitualmente, la mezcla de caucho obtenida de este modo se puede mezclar con los productos químicos reticulantes en un mezclador interno o en un cilindro a 40 hasta 110°C, y elaborar para dar la denominada mezcla cruda para los pasos de proceso subsiguientes, como por ejemplo conformación y vulcanizado.

40 El vulcanizado de la mezcla de caucho según la invención se puede efectuar a temperaturas de 80 a 200°C, preferentemente 110 a 180°C, en caso dado bajo presión de 10 a 200 bar.

45 La mezcla de caucho según la invención se puede emplear para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de neumáticos, bandas de rodadura de neumáticos, revestimientos de cables, tubos flexibles,

correas de transmisión, bandas transportadoras, guarniciones de cilindros, llantas, suelas de zapatos, elementos de obturación, como por ejemplo anillos de obturación elementos amortiguadores.

A partir de las mezclas de caucho según la invención se pueden producir cuerpos moldeados mediante vulcanizado.

5 La mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la invención tiene la ventaja de que el contenido en monómeros del mercaptosilano no se modifica significativamente, tampoco en el caso de tiempo de almacenaje más largo.

Otra ventaja es la buena elaborabilidad y el manejo.

Ejemplos:

10 El VP Si 363 empleado es los ejemplos es un silano de la fórmula $(R^1)(R^2)_2Si(CH_2)_3-SH$ con $R^1 = -O(C_2H_4O)_5-C_{13}H_{27}$ y $R^2 = OC_2H_5$ o R^1 .

Ejemplo 1: (estabilidad al almacenaje de bolsa de material sintético con y sin cera)

Ejemplo comparativo 1:

1. Bolsa plana de LDPE puro, medidas: 170 mm x 300 mm (LxB), grosor: 100 µm de neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs GmbH, Alemania.
- 15 2. Silan VP Si 363 de la firma Evonik Industries AG.

Se envasa 500 g de VP Si 363 bajo condiciones inertes (Glovebox MB 150-GII de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania) en una bolsa plana de polímero, y se sella con un aparato de sellado de láminas comercial de la firma Braukmann GmbH, Alemania (Caso® Vakuuierer VC10).

Ejemplo 1 según la invención:

- 20 1. Bolsa plana de LDPE puro, medidas: 170 mm x 300 mm (LxB), grosor: 100 µm de neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs GmbH, Alemania.
2. Protector G3108 de Paramelt (composición: mezcla de ceras de hidrocarburo refinadas, punto de solidificación ≈ 57°C, densidad relativa ≈ 0,89 - 0,96 g/cm³ (20°C), viscosidad ≈ 4 mPas (100°C)).
3. Silan VP Si 363 de la firma Evonik Industries AG.

25 La producción de la mezcla de mercaptosilano-cera se efectúa mediante fusión del protector G3108 en presencia de VP Si 363 en proporción ponderal 1 : 5 en un vaso de precipitados de 1000 ml sobre una placa de calefacción con motor agitador a 65°C bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)). A continuación se envasa en una bolsa plana de polímero 500 g de la mezcla líquida, homogénea, caliente, física, de protector G3108 y VP Si 363 bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)) y se sella con un aparato de sellado de láminas comercial de la firma Braukmann GmbH, Alemania (Caso® Vakuuierer VC10), y se deja enfriar a temperatura ambiente para el endurecimiento.

Las muestras se almacenan en cubetas de aluminio al descubierto 3 meses a 23°C y en un 50 % de humedad del aire.

35 La estabilidad al almacenaje de las muestras se valora en base al contenido en monómero de VP Si 363 remanente en comparación con estructuras oligómeras por medio de medidas de ²⁹Si NMR. Los resultados se representan en la tabla 1.

40 El ²⁹Si-NMR se mide en un "Bruker Avance 500" de 50 MHz de la firma Bruker con cabeza de crionización enfriada con nitrógeno (aprox. 2000 scans). Para la preparación de muestras de mezcla de silano/cera se añaden aproximadamente 0,5 g de muestra a un tubo de cultivo con cierre a rosca de la firma Brand, se adicionan 3 – 4 ml de CDCl₃ y Cr(acac)₃, y se trata tres veces durante 15 minutos en baño ultrasónico Panasonic 470/H. A continuación se centrifuga y se filtra adicionalmente. Entonces se registra un espectro de NMR de la disolución.

Tabla 1:

	Contenido en monómeros % en moles antes de almacenaje	Contenido en monómeros % en moles tras almacenaje
Ejemplo comparativo 1	99	73
Ejemplo según la invención1	97	96

Los efectos de envejecimiento se suprimen en gran medida mediante la combinación de lámina de LDPE y protector de cera en comparación con el ejemplo comparativo 1, exento de cera.

5 Ejemplo 2: (estabilidad al almacenaje con cera con y sin lámina; comparación de grosores de lámina)

Ejemplo comparativo 2:

Materiales de empleo:

1. Bolsa plana FLB de Polymersynthesewerk GmbH, temperatura de fusión 104°C, grosor: 60 µm. Materia prima: Exxonmobil LD 362 BR, producido por A. Schulman GmbH, basado en un copolímero de LDPE/EVA (contenido en acetato de vinilo: 4,5 % en peso, densidad: 0,928 g/cm³, tasa de fusión-fluidez de masa (190°C/2,16 kg): 2,0 g/10min).
2. Protector G3108 de Paramelt (composición: mezcla de ceras de hidrocarburo refinadas, punto de solidificación ≈ 57°C, densidad relativa ≈ 0,89 - 0,96 g/cm³ (20°C), viscosidad ≈ 4 mPas (100°C)).
3. Silan VP Si 363 de la firma Evonik Industries AG.

La producción de las mezclas se efectúa mediante fusión conjunta del protector G3108 y VP Si 363 en proporción ponderal 1 : 5 en un vaso de precipitados de 1000 ml sobre una placa de calefacción con motor agitador a 65°C bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)). A continuación se envasa en una bolsa plana de polímero 500 g de la mezcla líquida, homogénea, caliente, física, de protector G3108 y VP Si 363 bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)) y se sella con un aparato de sellado de láminas comercial de la firma Braukmann GmbH, Alemania (Caso® Vakuuierer VC10), y se deja enfriar a temperatura ambiente para el endurecimiento. La bolsa se retira antes del estudio de almacenaje.

Ejemplo comparativo 3:

Materiales de empleo

1. Bolsa plana FLB de Polymersynthesewerk GmbH, temperatura de fusión 104°C, grosor: 60 µm. Materia prima: Exxonmobil LD 362 BR, producido por A. Schulman GmbH, basado en un copolímero de LDPE/EVA (contenido en acetato de vinilo: 4,5 % en peso, densidad: 0,928 g/cm³, tasa de fusión-fluidez de masa (190°C/2,16 kg): 2,0 g/10min).
2. Protector G3108 de Paramelt (composición: mezcla de ceras de hidrocarburo refinadas, punto de solidificación ≈ 57°C, densidad relativa ≈ 0,89 - 0,96 g/cm³ (20°C), viscosidad ≈ 4 mPas (100°C)).
3. Silan VP Si 363 de la firma Evonik Industries AG.

La producción de las mezclas se efectúa mediante fusión conjunta del protector G3108 y VP Si 363 en proporción ponderal 1 : 5 en un vaso de precipitados de 1000 ml sobre una placa de calefacción con motor agitador a 65°C bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)). A continuación se envasa en una bolsa plana de polímero 500 g de la mezcla líquida, homogénea, caliente, física, de protector G3108 y VP Si 363 bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)) y se sella con un aparato de sellado de láminas comercial de la firma Braukmann GmbH, Alemania (Caso® Vakuuierer VC10), y se deja enfriar a temperatura ambiente para el endurecimiento.

Ejemplo comparativo 4:

Producción del ejemplo comparativo según la mezcla de mercaptosilano-hollín según la invención en el ejemplo 1 del documento WO2013149790.

Ejemplo 2 según la invención:

5 Materiales de empleo:

- 10 1. Bolsa plana FLB Antist/slip/EVA de Polymersynthesewerk GmbH, antibloqueo: 1000 ppm, slip: 750 ppm, estabilizadores térmicos, medidas: 600 mm x 900 mm (B x L), temperatura de fusión 104°C, peso por metro puro: 167 g, grosor: 150 µm. Materia prima: Exxonmobil LD 362 BR, producido por A. Schulman GmbH, basado en un copolímero de LDPE/EVA (contenido en acetato de vinilo: 4,5 % en peso, densidad: 0,928 g/cm³, tasa de fusión-fluidez de masa: 2,0 g/10min)

Aditivo (antiestático): Polybatch VLA 55 producida por A. Schulman GmbH (contenido en aditivos: 5 % en peso, material soporte: PE, tasa de fusión- fluidez de masa: 20 g/10min, densidad: 0,96 g/cm³, peso aparente: 550 g/l, contenido en humedad: < 1500 ppm.

- 15 2. Cera: protector G3108 de Paramelt (composición: mezcla de ceras de hidrocarburo refinadas, punto de solidificación ≈ 57°C, densidad relativa ≈ 0,89 - 0,96 g/cm³ (20°C), viscosidad ≈ 4 mPas (100°C))
3. Silan VP Si 363 de la firma Evonik Industries AG.

20 La producción de las mezclas se efectúa mediante fusión conjunta del protector G3108 y VP Si 363 en proporción ponderal 1 : 5 en un vaso de precipitados de 1000 ml sobre una placa de calefacción con motor agitador a 65°C bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)). A continuación se envasa en una bolsa plana de polímero 500 g de la mezcla líquida, homogénea, caliente, física, de protector G3108 y VP Si 363 bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)) y se sella con un aparato de sellado de láminas comercial de la firma Braukmann GmbH, Alemania (Caso® Vakuumierer VC10), y se deja enfriar a temperatura ambiente para el endurecimiento.

Ejemplo 3 según la invención:

25 Materiales de empleo:

- 30 1. Bolsa plana FLB Antist/slip/EVA de Polymersynthesewerk GmbH, antibloqueo: 1000 ppm, slip: 750 ppm, estabilizadores térmicos, medidas: 600 mm x 900 mm (B x L), temperatura de fusión 104°C, peso por metro puro: 167 g, grosor: 150 µm. Materia prima: Exxonmobil LD 362 BR, producido por A. Schulman GmbH, basado en un copolímero de LDPE/EVA (contenido en acetato de vinilo: 4,5 % en peso, densidad: 0,928 g/cm³, tasa de fusión-fluidez de masa (190°C/2,16 kg): 2,0 g/10min)

Aditivo (antiestático): Polybatch VLA 55 producida por A. Schulman GmbH (contenido en aditivos: 5 % en peso, material soporte: PE, tasa de fusión- fluidez de masa: 20 g/10min, densidad: 0,96 g/cm³, peso aparente: 550 g/l, contenido en humedad: < 1500 ppm.

- 35 2. Cera: Varazon 5998 de Sasol (composición: mezcla de ceras de parafina y ceras de hidrocarburo 50 – 100 %, intervalo de solidificación ≈ 64-68°C).
3. Silan VP Si 363 de la firma Evonik Industries AG.

40 La producción de las mezclas se efectúa mediante fusión conjunta de Varazon 5998 y VP Si 363 en proporción ponderal 1 : 5 en un vaso de precipitados de 1000 ml sobre una placa de calefacción con motor agitador a 75°C bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)). A continuación se envasa en una bolsa plana de polímero 500 g de la mezcla líquida, homogénea, caliente, física, de Varazon 5998 y VP Si 363 bajo condiciones inertes (Glovebox de la firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Alemania (MB 150-GII)) y se sella con un aparato de sellado de láminas comercial de la firma Braukmann GmbH, Alemania (Caso® Vakuumierer VC10), y se deja enfriar a temperatura ambiente para el endurecimiento.

45 Las muestras se almacenan 7 días a 60°C en cubetas de aluminio al descubierto en estufa de secado para el envejecimiento acelerado.

La estabilidad al almacenaje de las muestras se valora en base al contenido en monómero de VP Si 363 remanente en comparación con estructuras oligómeras por medio de medidas de ²⁹Si NMR. Los resultados se representan en la tabla 2.

5 El ²⁹Si-NMR se mide en un "Bruker Avance 500" de 50 MHz de la firma Bruker con cabeza de crionización enfriada con nitrógeno (aprox. 2000 scans). Para la preparación de muestras de mezcla de silano/cera, o bien mezcla de silano/hollín, se añaden aproximadamente 0,5 g de muestra a un tubo de cultivo con cierre a rosca de la firma Brand, se adicionan 3 – 4 ml de CDCl₃ y Cr(acac)₃, y se trata tres veces durante 15 minutos en baño ultrasónico Panasonic 470/H. A continuación se centrifuga y se filtra adicionalmente. Entonces se registra un espectro de NMR de la disolución.

10 Tabla 2:

	Contenido en monómeros % en moles antes de almacenaje	Contenido en monómeros % en moles tras almacenaje
Ejemplo comparativo 2	97	87
Ejemplo comparativo 3	97	Bolsa inestable
Ejemplo comparativo 4	98	< 5%
Ejemplo 2 según la invención	97	95
Ejemplo 3 según la invención	97	96

15 Los resultados muestran que la bolsa aumenta claramente la estabilidad frente a las mezclas puras de cera-silano. Los ejemplos inventivos 2 y 3, con grosores de lámina de 150 µm, conducen a una estabilidad más elevada en comparación con el ejemplo comparativo 3, en el que la bolsa ha reventado durante el almacenaje. También en comparación con el ejemplo comparativo 4, basado en hollín, la estabilidad al almacenaje ha mejorado significativamente.

Ejemplo 3: (comparación hollín y cera/bolsa como soporte)

20 La receta empleada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente tabla 3. En este caso, la unidad phr significa proporciones ponderales referidas a 100 partes de caucho crudo empleado. El Silan VP Si 363 se emplea respectivamente en cantidad equimolar en las mezclas de caucho.

Tabla 3:

Substancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª etapa	Mezcla de caucho de ref. I	Mezcla de caucho de ref. II,	Mezcla de caucho inv. III,
Buna VSL 5025-2	96,25	96,25	96,25
Buna CB 24	30	30	30
ULTRASIL 7000 GR	80	80	80
Corax N 330	5	-	5
ZnO RS	2	2	2
Edenor ST1	1	1	1
Vivatec 500	8,75	8,75	8,75
Protector G 3108	2	2	2
Vulkanox-4020/LG	2	2	2
Vulkanox-HS/LG	1,5	1,5	1,5
VP Si 363®	9	-	-
Ejemplo comparativo 4	-	18	-
Ejemplo según la invención 3	-	-	10,80
2ª etapa			
Etapa de carga 1			
3ª etapa			
Etapa de carga 2			
Perkacit TBzTD	0,4	0,4	0,4
Vulkacit CZ/EG-C	1,6	1,6	1,6
Azufre	2,0	2,0	2,0

ES 2 637 149 T3

En el caso del polímero VSL 5025-2 se trata de un copolímero SBR polimerizado en disolución de Lanxess AG, con un contenido en estireno de un 25 % en peso y una fracción de vinilo de un 50 % en peso. El copolímero contiene 37,5 phr de aceite de TDAE y presenta una viscosidad de Mooney (ML 1+4/100°C) 47 ME.

5 En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis-1,4-polibutadieno elevado (tipo neodimio) de Lanxess AG, con contenido en cis-1,4 de al menos un 96 % y una viscosidad de Mooney de 44 ± 5 ME.

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

10 El hollín Corax N 330 es de Orion Engineered Carbons GmbH. Como aceite de TDAE se emplea Vivatec 500 de H&R AG, en el caso de Vulkanox 4020/LG se trata de 6PPD de Rhein Chemie Rheinau GmbH, en el caso de Vulkanox HS/LG se trata de TMQ de Rhein Chemie Rheinau GmbH, y el protector G3108 es una cera protectora de oxono de Paramelt B.V., en el caso de ZnO RS se trata de ZnO de Arnsperger Chemikalien GmbH, en el caso de EDENOR ST1 GS 2.0 se trata de palmitina-ácido esteárico de Caldic Deutschland Chemie B.V. y Vulkacit CZ/EG-C es CBS de Chemie Rheinau GmbH. Se adquirió TBzTD a través de Weber & Schaer (fabricante: Dalian Richon).

15 Las mezclas se producen en tres etapas en un mezclador interno de 1,5 l (tipo E) a una temperatura de carga de 155°C según la prescripción de mezclado descrita en la tabla 4.

Tabla 4

		Etapa 1
Ajustes		
Agregado de mezcla	de	de HF Mixing Group GmbH; tipo GK 1,5 E
Grado de carga		0, 65
Índice de revoluciones	de	70 min^{-1}
Presión émbolo	de	5,5 bar
Temperatura flujo	de	70°C
Proceso mezclado	de	
0 a 0,5 min		Buna VSL 5025-2 + Buna CB 24
0,5 min		TMQ, 6PPD
0,5 a 1 min		Mezclado
1 a 2 min		$\frac{1}{2}$ ULTRASIL 7000 GR, silano, o bien silano sobre HS 45, o bien mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético, ZnO, ácido esteárico

ES 2 637 149 T3

	Etapa 1
2 min	Limpieza y ventilación
2 a 3	Hollín, Vivatec 500, ½ ULTRASIL 7000 GR, protector G3108
3 min	Limpieza y ventilación
3 a 5 min	Mezclado a 155°C
5 min	Salida y formación de una película en mecanismo laminador de mezclado de laboratorio 45 s
	(Mecanismo laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de cilindro 4 mm, temperatura de flujo 60°C)
	24 h de almacenaje a temperatura ambiente
	Etapa 2
Ajustes	
Agregado de mezcla	Como en la etapa 1 a
Grado de carga	0, 62
Proceso de mezclado	
0 a 0.5 min	Interrupción de la etapa de carga 1
0.5 a 3 min	Mezclado a 155°C
3 min	Salida y formación de una película en mecanismo laminador de mezclado de laboratorio 45 s
	(Mecanismo laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de cilindro 4 mm, temperatura de flujo 60°C)
	4 h de almacenaje a temperatura ambiente
	Etapa 3
Ajustes	

ES 2 637 149 T3

	Etapa 3	
Ajustes		
Agregado de mezcla	de	Como en la etapa 1 a
Grado de carga		0,59
Índice de revoluciones	de	50 min ⁻¹
Temperatura de flujo	de	50°C
Proceso mezclado	de	
0 a 0,5 min		Interrupción de etapa de carga 2
0,5 a 2 min		Mezclado de acelerador y azufre a 100°C
2 min		Salida y formación de una película en mecanismo laminador de mezclado de laboratorio 20 s, en el intervalo de otros 40s: corte y pliegue 3* a la izquierda, 3* a la derecha, así como descarga 3* en el caso de ranura de cilindro estrecha (3 mm), y a continuación extracción de una película.
		(Mecanismo laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de cilindro 3-4 mm, temperatura de flujo 80°C)
Tra. de carga		100°C

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

El control técnico de goma se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la tabla 5.

- 5 La vulcanización se efectúa a una temperatura de 165°C y en un tiempo de 8 minutos en una prensa de vulcanizado típica con una presión de retención de 120 bar. En la tabla 6 se indican los datos técnicos de goma para mezcla cruda y vulcanizado.

Tabla 5:

Ensayo físico	Norma/condiciones
Viscosidad de Mooney ML 1+4 a 100°C ISO 289-1	
<i>Viscosidad de Mooney / ME</i>	

ES 2 637 149 T3

Ensayo físico	Norma/condiciones
Medidas de reovulcámetro a 100°C	
<i>Volumen tras 30 s/mm³</i>	Reovulcámetro 78.90 (Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH) tobera 2 mm x 10 mm presión de ensayo 40 bar, tiempo de calentamiento previo 60 s
<i>Velocidad de cizallamiento aparente / s⁻¹</i>	
<i>Viscosidad aparente / Pa s</i>	
Ensayo de tracción en vara a 23°C	ISO 37
<i>Índice de refuerzo módulo 300% / módulo 50%</i>	
Dureza Shore A a 23°C	ISO 7619-1
<i>Shore A Härte / SH</i>	
Rebote de bola 23°C y 70°C	DIN EN ISO 8307
<i>Elasticidad de rebote / %</i>	Altura de caída 500 mm, bola de acero d = 19 mm, 28 g
Propiedades viscoelásticas del vulcanizado a 60°C	Rubber Process Analyzer RPA 2000 (Alpha Technologies), Strain Sweep, 1.7 Hz, 0.28% - 42% de dilatación;
	sh."Operators Manual RPA 2000" de Alpha Technologies, February 1997
<i>Factor de pérdida máximo tan δ</i>	
Propiedades viscoelásticas a 60°C	ISO 4664-1 16 Hz, 50 N de fuerza previa y 25 N de fuerza de amplitud, 5 min de tiempo de temperado, toma de valores de medida tras 30 s de tiempo de ensayo
<i>Factor de pérdida tan δ</i>	

ES 2 637 149 T3

Tabla 6:

	Mezcla de caucho de ref. I	Mezcla de caucho de ref. II,	Mezcla de caucho inv. III,
Resultados de mezcla cruda:			
Viscosidad de Mooney ML 1+4 a 100°C			
<i>Viscosidad de Mooney / ME</i>			
<i>1ª etapa</i>	129	129	120
<i>2ª etapa</i>	80	82	78
<i>3ª etapa</i>	54	55	53
Medidas de reovulcámetro a 100°C			
<i>Volumen tras 30 slmm³</i>			
<i>1ª etapa</i>	413	548	577
<i>2ª etapa</i>	1067	1010	1125
<i>3ª etapa</i>	2058	1933	2201
<i>Velocidad de cizallamiento aparente / s⁻¹</i>			
<i>1ª etapa</i>	18.2	24.6	26.5
<i>2ª etapa</i>	47.4	45.0	49.2
<i>3ª etapa</i>	91.1	82.9	95.1
<i>Viscosidad aparente / Pa s</i>			
<i>1ª etapa</i>	16234	12021	11141
<i>2ª etapa</i>	6229	6570	6010
<i>3ª etapa</i>	3244	3564	3106
Resultados de vulcanizado:			
Ensayo de tracción en vara a 23°C			

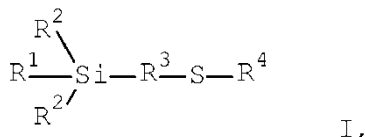
ES 2 637 149 T3

	Mezcla de caucho de ref. I	Mezcla de caucho de ref. II,	Mezcla de caucho inv. III,	
Resultados de mezcla cruda:				
<i>Índice de refuerzo:</i>				
<i>Módulo 300% / 50%</i>		10,2	10,5	11,0
Dureza Shore A / SH		55	56	55
Rebote de bola				
<i>Elasticidad de rebote a 23°C / %</i>		43,6	43,1	43,4
<i>Elasticidad de rebote a 70°C / %</i>		72,3	71,5	74,6
<i>Diferencia: elast. de rebote.70°C – elast. de rebote 23°C / %</i>		28,7	28,4	31,2
Propiedades viscoelásticas, 60°C, Rubber Process Analyzer (RPA), Strain Sweep, 1.7 Hz, 0.28% - 42% de dilatación				
Factor de pérdida máximo $\tan \delta / -$		0, 116	0,114	0,104
Propiedades viscoelásticas a 60°C, 16 Hz, 50 N de fuerza previa, 25 N de fuerza ampl.				
Factor de pérdida $\tan \delta / -$		0, 094	0, 093	0,090

- 5 La mezcla de caucho III según la invención muestra un comportamiento de elaboración mejorado (en las tres etapas de mezcla menores Mooney y viscosidades aparentes, mayores velocidades de cizallamiento, así como volúmenes tras 30 s), un comportamiento de refuerzo mejorado (mayor índice de refuerzo), una resistencia a la rodadura mejorada (menores valores de $\tan \delta$ a 60°C, mayor elasticidad de rebote a 60°C) y una mejor realización del conflicto objetivo entre deslizamiento en húmedo y resistencia a la rodadura (diferencia de elasticidades de rebote a 70°C y a 23°C) en comparación con la mezcla comparativa I con VP Si 363 puro y la mezcla comparativa II según el documento WO2013149790.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético, caracterizada por que el material sintético del revestimiento de material sintético se selecciona a partir del grupo polipropileno, polietileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, o mezclas de los materiales sintéticos citados anteriormente, con una temperatura de fusión de 70 - 170°C, y el revestimiento de material sintético presenta un grosor de 100 - 3000 µm, y la mezcla de mercaptosilano-cera contiene al menos un mercaptosilano de la fórmula general I



- 10 siendo R¹ un grupo alquilpoliéter -O-(R⁵-O)_m-R⁶, con R⁵ igual o diferente, un grupo hidrocarburo C1-C30 no ramificado, saturado o insaturado, alifático bienlazante, m en media 1 a 30, y estando constituido R⁶ por al menos 1 átomo de carbono, y siendo un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o aralquilo no substituido o substituido, ramificado o no ramificado, monoenlazante,

- 15 R² igual o diferente y representando un grupo R¹, C1-C12-alquilo o R⁷O, con R⁷ igual a H, metilo, etilo, propilo, grupo alquilo, alquenoilo, arilo, aralquilo o (R⁸)₃Si C9-C30 ramificado o no ramificado, monoenlazante, con R⁸ igual a grupo alquilo o alquenoilo C1-C30 ramificado o no ramificado,

- 15 R³ un hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, o alifático/aromático mixto bienlazante C1-C30, y

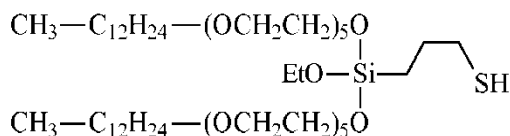
R⁴ igual a H, CN o (C=O)-R⁹, con R⁹ igual a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, o alifático/aromático mixto monoenlazante C1-C30,

y al menos una cera con un punto de solidificación de 30 - 160°C.

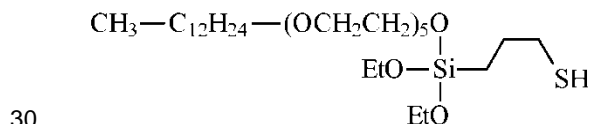
- 20 2.- Mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 1, caracterizada por que el revestimiento de material sintético es una bolsa de material sintético.

3.- Mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la mezcla de mercaptosilano-cera contiene una mezcla de mercaptosilanos de la fórmula general I.

- 25 4.- Mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 3, caracterizada por que la mezcla de mercaptosilanos de la fórmula general I contiene



y



- 5.- Mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según una de las reivindicaciones 1-4, caracterizada por que el material sintético del revestimiento de material sintético tiene una masa molecular promedio de 50.000 - 1.000.000 g/mol.

- 35 6.- Procedimiento para la producción de mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 1, caracterizado por que en un primer paso, mediante mezclado de al menos un mercaptosilano de la

- fórmula general I con al menos una cera con un punto de solidificación de 30 - 160°C se obtiene una mezcla de mercaptosilano-cera, y en un segundo paso se carga una bolsa de material sintético, seleccionándose el material sintético de la bolsa a partir del grupo polipropileno, polietileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, o mezclas de los materiales sintéticos citados anteriormente con una temperatura de fusión de 70 - 170°C, y el revestimiento de material sintético un grosor de 100 - 3000 µm, con la mezcla de mercaptosilano-cera del primer paso, y se cierra.
- 5
- 7.- Procedimiento para la producción de mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 6, caracterizado por que para el mezclado se emplea un agregado de amasado, agitación o mezclado temperable.
- 10
- 8.- Procedimiento para la producción de mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 6, caracterizado por que la mezcla de mercaptosilano-cera se produce en el primer paso a temperaturas de 30 – 160°C.
- 9.- Procedimiento para la producción de mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 6, caracterizado por que el relleno de la bolsa de material sintético con la mezcla de mercaptosilano-cera se lleva a cabo en el primer paso a temperaturas de 30 – 160°C.
- 15
- 10.- Empleo de la mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 1 para la producción de mezclas de caucho.
- 11.- Mezcla de caucho, caracterizada por que ésta contiene
- (A) al menos un caucho,
- (B) al menos una carga, y
- 20 (C) al menos una mezcla de mercaptosilano-cera revestida de material sintético según la reivindicación 1.