

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 888**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/548** (2006.01)

**C08K 5/31** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2008 PCT/US2008/007018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08153876**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2008 E 08768105 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2152799**

54 Título: **Procedimientos para preparar composiciones de caucho y artículos elaborados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

**05.06.2007 US 810300**

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

**07.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JIANG, PING y  
PERRY, ROBERT, JAMES**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 640 888 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**

Procedimientos para preparar composiciones de caucho y artículos elaborados a partir de las mismas

**Antecedentes de la invención**

5 La presente divulgación se refiere a procedimientos para preparar composiciones de caucho y artículos elaborados a partir de las mismas.

El uso de sistemas de carga de sílice/silano para reducir la resistencia a la rodadura y mejorar la tracción en húmedo de neumáticos de vehículos de pasajeros es muy conocido en la técnica. Una reducción de la resistencia a la rodadura, y por lo tanto menos consumo de combustible, mientras se mejora la conducción, el desgaste y la tracción en húmedo y en seco, continúa siendo el objeto de mucha investigación y desarrollo técnicos.

10 Los alcoxisilanos polisulfurados tales como tetrasulfito de bis(trietoxisililpropilo) (TESPT) y los silanos con funcionalidad mercapto bloqueados tales como 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano son actualmente los agentes de acoplamiento más eficaces, y por lo tanto más usados, en composiciones de caucho destinadas a neumáticos, especialmente las composiciones que contienen caucho de estireno-butadieno o caucho de butadieno. El procesamiento de los alcoxisilanos polisulfurados tiende a ser pobre, según se refleja por la prevulcanización, debido a la gran reactividad del grupo funcional polisulfuro y su capacidad para donar azufre, un agente curativo, durante la mezcla. Las formulaciones de caucho que contienen sílice y alcoxisilanos polisulfurados requieren múltiples ciclos no productivos a bajas temperaturas y todavía se pueden curar parcialmente durante estas operaciones de mezcla generando residuos, desventajas que se pueden sumar ambas a los costes de producción.

15 Aunque los silanos con funcionalidad mercapto bloqueados eliminan muchos de los problemas asociados con el procesamiento de neumáticos reforzados con sílice, estos compuestos a menudo no consiguen alcanzar los niveles de eficacia de refuerzo y resistencia a la abrasión deseados por la industria de los neumáticos debido, se cree, a que el silano sólo reacciona parcialmente con la superficie de la carga. Por consiguiente, el silano sólo es parcialmente eficaz para dispersar la carga, p. ej. la sílice, en la matriz del caucho, especialmente temprano en la etapa de mezcla no productiva. El documento US2007/0078202 divulga una sílice tratada superficialmente sobre la superficie de la misma con al menos un agente de acoplamiento de tioacilpropiltrialcoxisilano. El grupo de bloqueo también se puede retirar sólo parcialmente durante la etapa de mezcla productiva. Se requieren tanto una buena dispersión de la carga como un buen acoplamiento de la carga al caucho para alcanzar propiedades de uso final satisfactorias.

20 Por lo tanto, sería muy deseable un procedimiento para preparar una composición de caucho que use un agente de acoplamiento y/o dispersión con funcionalidad tiocarboxilo en aplicaciones de caucho mientras que exhiba todavía las propiedades de baja prevulcanización y una mejora de la dispersión de carga y el acoplamiento de la carga a la matriz de caucho.

**Breve descripción de la invención**

35 Según la presente invención, y según se define en la reivindicación 1, se proporciona un procedimiento para preparar una composición de caucho, que comprende:

a) proporcionar una mezcla de:

- (i) al menos un silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo,
- (ii) al menos un caucho que contiene dobles enlaces carbono-carbono,
- (iii) al menos una carga reactiva con silano,
- 40 (iv) al menos un agente activador, y
- (v) agua;

b) someter a la mezcla proporcionada en la etapa (a) a condiciones de trabajo mecánico reactivas en ausencia funcional de agente o agentes vulcanizantes;

c) añadir al menos un agente vulcanizante (vi) a la composición de la etapa (b);

45 d) mezclar la composición de la etapa (c) bajo condiciones de trabajo mecánico no reactivas; y

e) opcionalmente, curar la composición de caucho de la etapa (d).

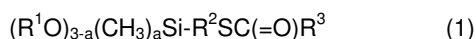
Empleando el procedimiento precedente, se pueden obtener artículos de caucho curados de propiedades mecánicas mejoradas. Por ejemplo, en el caso de los componentes del caucho de un neumático tales como su banda de rodadura y/o costado, el procedimiento de la invención proporciona una composición de caucho que durante el

curado proporciona un incremento de la eficacia de refuerzo según se representa por el índice de refuerzo, y un incremento de la resistencia a la abrasión y un módulo superior a 300 por cien de elongación.

### Descripción detallada de la invención

5 Se entenderá en la presente memoria que todos los porcentajes en peso se basan en el porcentaje en peso total de la composición de caucho de la presente memoria a menos que se indique otra cosa.

El silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) de la etapa (a) contiene (1) un grupo tiocarboxilo terminal que posee un grupo dispersante alquilo de cadena lineal unido al átomo de carbono del grupo tiocarboxilo, (2) un grupo sililo hidrolizable terminal que posee al menos un grupo alcoxi unido directamente al átomo de silicio del grupo sililo y (3) un grupo de puente, o conexión, alquileno divalente que une el grupo tiocarboxilo (1) al grupo sililo (2) y se representa por la Fórmula general (1):



en la que:

cada presencia de  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono;

$R^2$  es un grupo alquileno divalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;

15  $R^3$  es un grupo alquilo que contiene de 5 a 9 átomos de carbono; y

a es de 0 a 2.

Según se usa en la presente memoria en relación con el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i), "alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado monovalente e incluye grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos y "alquileno" es un grupo hidrocarbilo divalente e incluye grupos alquileno lineales, ramificados y cíclicos. Ejemplos específicos de alquilo incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, n-heptilo, octilo y n-nonilo. Ejemplos específicos de alquileno incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno y hexileno.

El silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) de la presente invención reacciona con la carga reactiva con silano, dispersa esta carga en la matriz de caucho sin provocar la reticulación prematura del caucho (a menudo denominada "prevulcanización") y, finalmente, acopla la carga reactiva con silano a la matriz de caucho a través de enlaces covalentes. La reactividad del grupo alcoxisililo con agua o humedad depende del carácter específico del grupo  $R^1$ . Generalmente, se prefiere que  $R^1$  sea un grupo alquilo de cadena lineal de 2 a 4 átomos de carbono y preferiblemente un grupo etilo o n-propilo. Una vez que el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo se ha unido a la carga reactiva con silano, puede ayudar a continuación a la dispersión de la carga en la matriz de caucho. Esta dispersión se facilita cuando  $R^2$  es un grupo alquileno de cadena lineal de 3 a 6 átomos de carbono y  $R^3$  es un grupo alquilo de cadena lineal de 5 a 9 átomos de carbono, y especialmente cuando  $R^2$  es n-propileno y  $R^3$  es n-hexilo, n-heptilo o n-octilo. Las combinaciones de cadena lineal y la suma del número de átomos de carbono en los grupos  $R^2$  y  $R^3$ , preferiblemente de 8 a 15 y más preferiblemente de 10 a 12, equilibran la capacidad del silano para dispersar la carga sin provocar prevulcanización mientras que mantienen suficiente reactividad para acoplar la carga reactiva con silano a la matriz de caucho.

Ejemplos no limitativos representativos de silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) incluyen éster S-[2-(trietoxisilanil)-etilíco] de ácido hexanotioico; éster S-[2-(dietoxi-metil-silanil)-etilíco] de ácido heptanotioico; éster S-[2-(trietoxisilanil)-etilíco] de ácido heptanotioico; éster S-[2-(tributoxisilanil)-etilíco] de ácido heptanotioico; éster S-[3-(dietoxi-metil-silanil)-propílico] de ácido heptanotioico; éster S-[2-(trietoxisilanil)-propílico] de ácido heptanotioico; éster S-[3-(dietoxi-metil-silanil)-propílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(trietoxisilanil)-propílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(trietoxisilanil)-hexílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(etoxi-dimetil-silanil)-propílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(dietoxi-metil-silanil)-propílico] de ácido decanotioico; y éster S-[3-(trietoxisilanil)-propílico] de ácido decanotioico.

Durante la etapa de procedimiento (a), el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) se une a la carga reactiva con silano (iii) a través de enlaces siloxano (Si-O-Si) y/o enlaces oxisililo-metal (Si-O-Metal) resultantes de la hidrólisis de la funcionalidad alcoxisililo para proporcionar grupos silanol (Si-OH) que a continuación sufren condensación con los grupos silanol superficiales o los grupos hidroxilo metálico (Metal-OH) superficiales de la carga reactiva con silano (iii). El agente activador (iv) que se usa en la etapa (a) del procedimiento facilita las reacciones de acoplamiento entre la carga reactiva con silano (iii) y el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) al catalizar tanto la hidrólisis del grupo alcoxisililo con agua (v) como la posterior condensación con los grupos silanol o hidroxilo metálico de la carga según se menciona previamente.

El componente o los componentes de caucho (ii) que contienen dobles enlaces carbono-carbono incluyen o son un elastómero o caucho a base de dieno según se describe en "The Vanderbilt Rubber Handbook", R.F. Ohm, ed.; R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT, 1990 y "Manual For The Rubber Industry", T. Kempermann, S. Koch, J.

Sumner, eds.; Bayer AG, Leverkusen, Alemania, 1993. El componente o los componentes de caucho (ii) se seleccionan de polibutadieno (BR), caucho de estireno-butadieno en solución (SSBR), caucho de estireno-butadieno en emulsión (ESBR), caucho de estireno/butadieno/acetonitrilo derivado de polimerización en emulsión que contiene de 2 a 40 por ciento en peso de acrilonitrilo unido, caucho de estireno-butadieno preparado por polimerización en solución orgánica funcionalizado con silano y caucho de 1,4-polibutadieno preparado por polimerización en solución orgánica funcionalizado con silano y copolímeros acoplados a estaño de estireno y butadieno se pueden preparar, por ejemplo, al introducir un agente de acoplamiento de estaño durante la reacción de copolimerización de monómeros de estireno y 1,3-butadieno en una solución en disolvente orgánico, habitualmente en o cerca del final de la reacción de polimerización. Estos cauchos de estireno-butadieno acoplados a estaño son muy conocidos por los expertos en la técnica; véase, por ejemplo, la Patente de EE. UU. N° 5.268.439. En la práctica, al menos 50 por ciento, y preferiblemente de 60 a 85 por ciento, del estaño está unido a las unidades de butadieno de los cauchos de estireno-butadieno para crear un enlace estaño-dienilo.

En una realización más, el componente de caucho (ii) se selecciona del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno en solución, caucho de estireno-butadieno en emulsión y polibutadieno.

Se entenderá en la presente memoria que la expresión "carga reactiva con silano" significa una sustancia que es capaz de reacción con silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) para formar enlaces Si-O-carga estables. La carga reactiva con silano (iii) incluye una sustancia que se añade al componente de caucho (ii) para reforzar la red elastómera. Las cargas de refuerzo son materiales cuyos módulos son superiores que los del componente o los componentes de caucho (ii) de la composición de caucho resultante de la etapa (a) y son capaces de absorber estrés del componente o los componentes de caucho (ii) cuando este componente se deforma. En una realización, la carga reactiva con silano (iii) incluye fibras, materiales en partículas y estructuras laminares y puede estar compuesta por minerales inorgánicos, silicatos, sílice, arcillas, materiales cerámicos y tierra diatomácea. La carga reactiva con silano (iii) puede ser una partícula discreta o un grupo de partículas en forma de agregados o aglomerados.

La carga reactiva con silano (iii) incluye cargas en las que el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) es reactivo con la superficie de la carga. La sílice precipitada en partículas es útil como carga reactiva con silano (iii), particularmente cuando la sílice tiene silanoles superficiales reactivos. La carga reactiva con silano (iii) se puede proporcionar en forma hidratada o convertir en una forma hidratada mediante la reacción con al menos parte de agua (v).

Algunos ejemplos no limitativos representativos de materiales de carga reactiva con silano (iii) adecuados incluyen al menos un óxido metálico tal como sílice (pirogénica y/o precipitada), dióxido de titanio, aluminosilicato, alúmina y materiales silíceos incluyendo arcillas y talco.

En una realización específica de la presente memoria, la carga reactiva con silano (iii) es una sílice usada sola o en combinación con uno o más de otras cargas, p. ej., cargas orgánicas y/o inorgánicas que no reacción con silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i). Un ejemplo no limitativo representativo es la combinación de sílice y negro de carbono, tal como para cargas de refuerzo para diversos productos de caucho, incluyendo el ejemplo no limitativo de bandas de rodadura para neumáticos. La alúmina se puede usar bien sola o bien en combinación con sílice. El término "alúmina" se refiere en la presente a óxido de aluminio, o  $Al_2O_3$ . Se conoce el uso de alúmina en composiciones de caucho; véase, por ejemplo, la Patente de EE. UU. N° 5.116.886 y el documento EP 631 982.

La carga reactiva con silano (iii) de la presente memoria se puede usar como un vehículo para silanos líquidos y cargas de refuerzo para elastómeros en los que el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarbonilo (i) de la presente memoria es capaz de reaccionar con o unirse a la superficie.

Otras cargas que se pueden usar como vehículos son no reactivas con silano (i). La naturaleza no reactiva de las cargas se demuestra por la capacidad del silano (i) para ser extraído en más de 50 por ciento del silano cargado usando un disolvente orgánico. El procedimiento de extracción se describe en la Patente de EE. UU. N° 6.005.027. Representantes de vehículos no reactivos incluyen, pero no se limitan a, polímeros orgánicos porosos, negro de carbono, tierra diatomácea y sílices que se caracterizan por una diferencia relativamente baja de menos de 1,3 entre la absorbancia infrarroja a  $3.502\text{ cm}^{-1}$  de la sílice cuando se toma a  $105^\circ\text{C}$  y cuando se toma a  $500^\circ\text{C}$  según se describe en la Patente de EE. UU. N° 6.005.027. La cantidad de silano (i) que se puede cargar en el vehículo está específicamente entre 0,1 y 70 por ciento y más específicamente entre 10 y 50 por ciento.

En una realización no limitativa de la presente memoria, las otras cargas que se pueden mezclar con la carga reactiva con silano (iii) pueden ser esencialmente inertes para el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) con el que se mezclan como es el caso con el negro de carbono o los polímeros orgánicos, o al menos dos cargas reactivas con silano se pueden mezclar entre sí y pueden ser reactivas entre sí, p. ej., el caso con vehículos que poseen funcionalidad superficial de hidroxilo metálico, p. ej., sílices y otros materiales silíceos en partículas que poseen funcionalidad superficial de silanol, en combinación con fibras de refuerzo que contienen funcionalidad superficial de hidroxilo metálico, p. ej., alúmina, sílices y otras cargas silíceas.

En una realización de la presente memoria, se utiliza sílice precipitada como carga reactiva con silano (iii). En una realización más específica, la carga de sílice (iii) de la presente memoria se puede caracterizar por tener una superficie específica según Brunauer, Emmett y Teller (BET), según se mide usando nitrógeno gaseoso, en el intervalo de 40 a 600 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 m<sup>2</sup>/g y más preferiblemente en el intervalo de 100 a 150 m<sup>2</sup>/g. El método de BET para medir la superficie específica, descrito en the Journal of the American Chemical Society, Volumen 60, página 304 (1930), es en método usado en la presente memoria. En otra realización específica más, la sílice se caracteriza típicamente por tener un índice de absorción de ftalato de dibutilo (DBP) en un intervalo de 100 a 350, preferiblemente de 150 a 300 y más preferiblemente de 200 a 250. En realizaciones aún más específicas, la carga reactiva con silano (iii), así como las susodichas cargas de alúmina y aluminosilicato, poseen una superficie específica de CTAB en el intervalo de 100 a 220 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica de CTAB es la superficie específica externa según se determina mediante bromuro de cetiltrimetilamonio con un pH de 9; el método para la medida se describe en ASTM D 3849.

La superficie específica por porosidad de mercurio es la superficie específica determinada por porosimetría de mercurio. En esta técnica, el mercurio se hace penetrar en los poros de la muestra después de un tratamiento térmico para retirar materiales volátiles. En una realización más específica, las condiciones de preparación usan una muestra de 100 mg, retiran materiales volátiles a lo largo de 2 horas a 105°C y presión atmosférica ambiente y emplean un intervalo de medida de presión ambiente a 2.000 bares. Estas evaluaciones se pueden realizar según el método descrito en Winslow, et al. en el boletín de la ASTM, p.39 (1959) o según DIN 66133; para esta evaluación, se puede usar un CARLO-ERBA Porosimeter 2000. Particularmente, la carga reactiva con silano (iii), p. ej., sílice, útil, tiene una superficie específica por porosidad de mercurio media en un intervalo de 100 a 300 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 150 a 275 m<sup>2</sup>/g y más preferiblemente de 200 a 250 m<sup>2</sup>/g.

Se considera en la presente memoria que una distribución del tamaño de poro adecuada para la carga reactiva con silano (iii), p. ej. los ejemplos no limitativos de sílice, alúmina y aluminosilicato, según esta evaluación por porosidad de mercurio, es: cinco por ciento o menos de sus poros que tienen un diámetro de menos de 10 nm; de 60 a 90 por ciento de sus poros que tienen un diámetro de 10 a 100 nm; de 10 a 30 por ciento de sus poros que tienen un diámetro de 100 a 1.000 nm; y de 5 a 20 por ciento de sus poros que tienen un diámetro de más de 1.000 nm. Normalmente, se puede esperar que la carga reactiva con silano (b), p. ej., sílice, tenga un tamaño de partícula final medio en el intervalo de 0,01 a 0,05 µm según se determina por microscopía electrónica, aunque las partículas pueden ser de tamaño medio menor o mayor. En la presente memoria, se pueden usar diversas sílices disponibles comercialmente tales como las disponibles de PPG Industries bajo la marca comercial HI-SIL, en particular, HI-SIL 210 y 243; sílices disponibles de Rhone-Poulenc, p. ej., ZEOSIL 1165MP; sílices disponibles de Degussa, p. ej., VN2 y VN3, etc., y sílices disponibles de Huber, p. ej., HUBERSIL 8745.

En una realización, la carga reactiva con silano (iii) puede comprender de 15 a 95 por ciento en peso de sílice, alúmina y/o aluminosilicato precipitados y, de forma correspondiente, de 5 a 85 por ciento en peso de negro de carbono que tiene un valor de CTAB en un intervalo de 80 a 150. En otra realización, la carga reactiva con silano (iii) puede comprender de 60 a 95 por ciento en peso de dichos sílice, alúmina y/o aluminosilicato y, de forma correspondiente, de 40 a 5 por ciento en peso de negro de carbono. En otra realización específica más, la carga silícea y el negro de carbono se pueden premezclar o mezclar entre sí durante la fabricación del caucho vulcanizado.

El agente activador (iv) es al menos uno seleccionado de una base que contiene guanidina de la Fórmula general (2):



en la que cada presencia de R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> es independientemente hidrógeno o un hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y arenilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. En una realización específica, cada uno de R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>8</sup> es hidrógeno y cada R<sup>5</sup> y R<sup>7</sup> es un hidrocarbilo monovalente seleccionado de alquilo o arilo que contiene hasta 6 átomos de carbono. La base fuerte que contiene guanidina ayuda a la retirada de un ion hidronio de agua para catalizar la reacción de hidrólisis y la retirada de un ion hidronio del silanol resultante para catalizar la reacción de condensación con la superficie de la carga reactiva con silano.

Ejemplos no limitativos representativos de agente activador (iv) incluyen 1,3-dimetilguanidina; 1,3-dietil-guanidina; 1-metil-3-fenil-guanidina; 1,3-difenil-guanidina; 1,1,3,3-tetrametil-guanidina; 1,1,3,3-tetrafenil-guanidina; 1,1,3,3-tetrabutil-guanidina y 1,3-di-o-tolilguanidina. Agentes activadores (iv) particularmente útiles son 1,3-difenil-guanidina y 1,3-di-o-tolilguanidina.

El agua (v) reacciona con silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) para formar grupos silanol, que son reactivos con la carga reactiva con silano (iii). El agua se puede añadir a la composición de caucho como un hidrato o en forma líquida, sólida o gaseosa. El método preferido para añadir el agua es hidratar la carga reactiva con silano (iii) con agua. El contenido de agua de la carga reactiva con silano (iii) hidratada puede variar de 2 a 6 por ciento en peso, y preferiblemente de 4 a 6 por ciento en peso de agua (v) basado en el peso total de la carga reactiva con silano hidratada.

5 La vulcanización se puede efectuar en presencia de un agente vulcanizante (vi) que reacciona con el caucho que contiene dobles enlaces carbono-carbono (ii) para formar un caucho reticulado, o curado. Algunos ejemplos no limitativos de agentes vulcanizantes de azufre (vi) adecuados incluyen, p. ej., azufre elemental (azufre libre) o un compuesto donante de azufre tal como los ejemplos no limitativos de aminodisulfuro, polisulfuro polimérico o aductos de azufre-olefina. Estos y otros agentes vulcanizantes conocidos y convencionales se añaden en las cantidades habituales en la etapa (c) del procedimiento de la presente memoria.

10 El procedimiento de la presente memoria implica la mezclado de los componentes (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vi), según se divulga anteriormente. La cantidad de silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) varía de 0,2 a 20, preferiblemente de 0,5 a 15 y más preferiblemente de 2 a 10, por ciento en peso basado en el peso total de la composición de caucho. La cantidad de componente de caucho (ii) varía de al menos 30, preferiblemente de 50 a 95 y más preferiblemente de 60 a 80, por ciento en peso basado en el peso total de la composición de caucho. La cantidad de carga reactiva con silano (iii) varía de al menos 2, preferiblemente de 5 a 50 y más preferiblemente de 20 a 40, por ciento en peso basado en el peso total de la composición de caucho. La cantidad de agente activador (iv) varía de 0,2 a 5 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 3 por ciento en peso y más preferiblemente de 1 a 2, por ciento en peso basado en el peso total de la composición de caucho. La cantidad de agua (v) varía de 0,1 a 3, preferiblemente de 0,5 a 3 y más preferiblemente de 1 a 3, por ciento en peso basado en el peso total de la composición de caucho. La cantidad de agente vulcanizante (vi) varía de 0,2 a 5, preferiblemente de 0,5 a 2,5 y más preferiblemente de 1 a 2, por ciento en peso basado en el peso total de la composición de caucho.

20 En otra realización de la presente memoria, el procedimiento para preparar una composición de caucho puede comprender opcionalmente curar la composición de caucho, antes, durante y/o después de moldear la composición de caucho. Una composición de caucho vulcanizada debe contener una cantidad suficiente de carga reactiva con silano (iii) para contribuir a un módulo razonablemente alto y una alta resistencia al desgarramiento de la misma. El peso combinado de carga reactiva con silano (iii) puede ser tan bajo como de 5 a 100 partes por cien partes de componente de caucho (phr) (ii), y preferiblemente variaba de 25 a 85 phr, y más preferiblemente de 50 a 70 phr.

25 En una realización, el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) se puede premezclar con partículas, agregados y/o aglomerados de carga reactiva con silano (iii) o añadir a la mezcla de caucho durante el procesamiento o la mezclado del caucho (ii) y la carga reactiva con silano (iii). En otra realización, el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) y la carga reactiva con silano (iii) se añaden separadamente a la mezcla de procesamiento que contiene componente de caucho (ii). Se puede considerar que la carga reactiva con silano (iii) y el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) se acoplan o reaccionan *in situ* para formar una carga reactiva con silano en la que el silano está unido químicamente a la carga.

30 Los componentes (i) a (v) en la etapa (a) se mezclan bajo condiciones de trabajo mecánico reactivas. Según se usa en la presente memoria, se entenderá que la expresión "condiciones de trabajo mecánico reactivas" significa las condiciones de temperatura elevadas, tiempo de permanencia y cizalladura que prevalecen dentro de un aparato de trabajo mecánico, tal como una extrusora, un mezclador de engranaje o un mezclador tangencial, siendo estas condiciones suficientes para llevar a cabo uno o más de lo siguiente:

- 35 a) el proceso reactivo de hidrólisis de silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) con agua (v) para formar silanoles con funcionalidad tiocarboxilo en presencia de un agente activador (iv);
- 40 b) el proceso reactivo de que estos silanoles con carga reactiva con silano (iii) formen enlaces químicos covalentes con la carga (iii) en presencia del agente activador (iv);
- c) la descomposición de aglomerados de carga reactiva con silano (iii) en agregados más pequeños y/o partículas de carga individuales; y
- d) la dispersión en el componente de caucho (ii) de la carga reactiva con silano (iii) unida covalentemente a silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo hidrolizado y posteriormente condensado.

45 La composición de caucho se mezcla típicamente en un aparato de mezclado bajo condiciones de alta cizalladura en el que se calienta autógenamente como resultado de la mezclado, principalmente debido a la cizalladura y la fricción asociada que se produce dentro de la mezcla de caucho.

50 En una realización más específica, la mezcla de las cantidades deseadas de silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i), componente de caucho (ii), carga reactiva con silano (iii), agente activador (iv) y agua (v) de la etapa (a) se combina bajo condiciones de trabajo mecánico reactivas en la etapa de mezclado (b) llevada a cabo de modo continuo o discontinuo. La mezclado discontinua se puede emplear cuando se pueda producir una acumulación de calor excesivo y puede ser necesario enfriar la composición de caucho. El enfriamiento del caucho evitará o minimizará la descomposición térmica del componente o los componentes de caucho (ii) u otros componentes de la composición de caucho. En una realización más específica, la etapa de mezclado (b) se efectúa a temperaturas de 100°C a 200°C y preferiblemente de 140°C a 180°C.

55 En la etapa (c), al menos un agente vulcanizante (vi) se añade a la composición de caucho desde la etapa (b). La mezclado se efectúa bajo condiciones de trabajo mecánico no reactivas. Según se usa en la presente memoria, se

- entenderá que la expresión condiciones "de trabajo mecánico no reactivas" significa las condiciones de temperatura subambiente, ambiente o ligeramente elevada, tiempo de permanencia y cizalladura que prevalecen dentro de un aparato de trabajo mecánico, tal como una extrusora, un mezclador de engranaje, un mezclador tangencial o un laminador, siendo suficientes estas condiciones para llevar a cabo la dispersión del agente vulcanizante en la composición de caucho de la etapa (c) sin dar como resultado una vulcanización apreciable de la composición de caucho. Típicamente, se emplean en la etapa (d) bajas temperaturas y baja cizalladura.
- La temperatura empleada en la etapa (d) varía de 5°C a 130°C, preferiblemente de 30°C a 100°C y más preferiblemente de 50°C a 75°C, siendo estas temperaturas inferiores que las utilizadas para condiciones de trabajo mecánico reactivas a fin de evitar o inhibir el curado prematuro del caucho curable con azufre, a veces denominado prevulcanización de la composición de caucho, que podrían tener lugar a temperaturas superiores. El tiempo de permanencia puede considerablemente y se elige generalmente para completar la dispersión del agente vulcanizante. Los tiempos de permanencia varían de 0,5 a 30 minutos y preferiblemente de 5 a 20 minutos.
- La composición de caucho puede dejarse enfriar, p. ej., durante o después de la etapa (d) o entre la etapa (b) y la etapa (d), hasta una temperatura de 50°C o menos.
- En otra realización de la presente memoria, cuando se desea moldear y curar la composición de caucho, la composición de caucho se pone en el molde deseado y se calienta hasta al menos 130°C y hasta 200°C durante un tiempo de 1 a 60 minutos para llevar a cabo la vulcanización del caucho.
- La composición de caucho se puede combinar con otros materiales aditivos usados comúnmente tales como, p. ej., retardadores y aceleradores, aditivos de procesamiento tales como aceites, resinas tales como resinas adherentes, plastificantes, pigmentos, un ácido graso, óxido de cinc, ceras, antioxidantes y antiozonizantes, agentes peptificantes, y similares. Dependiendo del uso pretendido de la composición de caucho, estos y/u otros aditivos del caucho se usan en cantidades convencionales.
- Si se desea, se pueden usar aceleradores de la vulcanización, es decir, donantes de azufre adicionales. Ejemplos no limitativos de aceleradores de la vulcanización incluyen benzotiazol, disulfuro de alquiltiuram, derivados de guanidina y tiocarbamatos. Otros ejemplos de estos aceleradores incluyen, pero no se limitan a, mercaptobenzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de cinc, disulfuro de alquilfenol, butilxantato de cinc, N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-oxidietilenbenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, cinc-2-mercaptotoluimidazol, ditiobis(N-metilpiperacina), ditiobis(N-beta-hidroxiethylpiperacina) y ditiobis(dibencilamina). En otra realización, otros donantes de azufre adicionales incluyen, p. ej., derivados de tiuram y morfolina. En una realización más específica, representantes de estos donantes incluyen, p. ej., pero no se limitan a, disulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de tetrametiltiuram, benzotiacil-2,N-ditiomorfolina, tioplastos, hexasulfuro de dipentametilentiuram, disulfurocaprolactama.
- Los aceleradores se pueden usar para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y para mejorar las propiedades del vulcanizado. En una realización, se puede usar un solo sistema acelerador, es decir un acelerador primario. En otra realización, convencionalmente y más específicamente, un acelerador o aceleradores primarios se usan en cantidades totales que varían de 0,5 a 4, y preferiblemente de 0,8 a 1,5, phr. En una realización más específica, se pueden usar combinaciones de un acelerador primario y uno secundario usándose el acelerador secundario en cantidades menores, p. ej., de 0,05 a 3 phr a fin de activar y mejorar las propiedades del vulcanizado. En otra realización más, también se pueden usar aceleradores de acción retardada. Tipos adecuados de aceleradores son aquellos tales como los ejemplos no limitativos de aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos, xantatos y combinaciones de los mismos. En una realización particular, el acelerador primario es una sulfenamida. En otra realización, si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario puede ser un compuesto de guanidina, ditiocarbamato o tiuram.
- Resinas adherentes opcionales se pueden usar en niveles de 0,5 a 10 phr y habitualmente de 1 a 5 phr. En una realización específica, las cantidades típicas de adyuvantes de procesamiento varían de 1 a 50 phr. Adyuvantes de procesamiento adecuados incluyen, como ejemplos no limitativos, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos y/o parafínicos y combinaciones de los mismos. En otra realización específica más, cantidades típicas de antioxidantes son de 1 a 5 phr. Antioxidantes representativos incluyen, como ejemplos no limitativos, difenil-p-fenilendiamina y otros, p. ej., los divulgados en the Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346. En otra realización más, las cantidades típicas de antiozonizantes varían de 1 a 5 phr. Las cantidades típicas de ácidos grasos opcionales, que pueden incluir el ejemplo no limitativo de ácido esteárico, varían de 0,5 a 3 phr. Las cantidades típicas de óxido de cinc varían de 2 a 5 phr. Las cantidades típicas de ceras, p. ej., cera microcristalina, varían de 1 a 5 phr. Las cantidades típicas de peptificantes varían de 0,1 a 1 phr. Peptificantes adecuados incluyen, como ejemplos no limitativos, pentaclorotiofenol, disulfuro de dibenzamidodifenilo y combinaciones de los mismos.
- La composición de caucho de la presente memoria se puede usar con diversos propósitos. En una realización específica de la presente memoria, se proporciona un artículo del que al menos un componente es la composición de caucho curada descrita en la presente memoria. En otra realización específica de la presente memoria, se proporciona un neumático, al menos un componente del cual, p. ej., la banda de rodadura, es la composición de

caucho curada descrita en la presente memoria. En otra realización específica más, por ejemplo, la composición de caucho de la presente memoria se puede usar para la fabricación de artículos tales como suelas de zapatos, mangueras, anillos obturadores, envueltas de cables, juntas y otros artículos industriales. Estos artículos se pueden construir, conformar, moldear y curar mediante diversos métodos conocidos y convencionales como es fácilmente evidente para los expertos en la técnica.

### Ejemplos

Ejemplos 2, 3, 4 y 7; Ejemplos Comparativos 1, 5 y 6

#### A. Componentes de las composiciones de caucho de los ejemplos

En las composiciones de caucho de los ejemplos de la presente memoria, todas las cantidades de componentes están en partes en peso.

El silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo usado en los ejemplos es éster S-[3-(trietoxisilanil)-propílico] de ácido octanotioico, obtenido comercialmente de Momentive Performance Materials bajo el nombre comercial silano Silquest NXT (posteriormente en la presente memoria, "silano NXT").

En las composiciones de caucho de los ejemplos, las cantidades de reaccionantes se dan en partes por cien de caucho (phr) a menos que se indique otra cosa. Formulación de la mezcla madre: 75 de SBR (12% de estireno, 46% de vinilo,  $T_g$ : 42° C), 25 de BR (98% cis,  $T_g$ : 104°C), 80 de sílice ZEOSIL 1165MP, 32,5 de aceite de procesamiento aromático Sundex 8125, 2,5 de óxido de cinc KADOX 720C, 1 de ácido esteárico INDUSTRENE, 2 SANTOFLEX 6-PPD, 1,5 de cera microcristalina M-4067, 3 de negro de carbono N330 y 8,2 de silano NXT. Los Ejemplos 2, 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos 1 y 5 usaban la misma formulación de mezcla madre excepto por las diferencias indicadas en la Tabla 1. El Ejemplo Comparativo 1 se efectuó como un control con un paquete de curado convencional: 1,4 de azufre, 1,7 de CBS y de 2,0 DPG (agente activador de difenilguanidina). Para el Ejemplo 2, se añadió una phr de DPG en la etapa de mezclado no productiva y se usó una phr de DPG en la etapa de vulcanización; globalmente se usaron 2 phr de DPG. Para el Ejemplo 3, se usó una phr de DPG en la mezclado no productiva mientras que normalmente se añadieron dos phr de DPG en la fase de vulcanización. El Ejemplo 4 es igual que el Ejemplo 3 excepto que se usaron 0,3 phr más de azufre en la fase de vulcanización. El Ejemplo Comparativo 5 es el mismo que el Ejemplo Comparativo 1 de control excepto que se usaron 0,3 phr más de azufre en la etapa de vulcanización.

#### B. Procedimiento general para preparar las composiciones de caucho de los Ejemplos y vulcanizar las mismas

La mezclado de la mezcla madre de caucho se llevó a cabo en un mezclador Krupp con un volumen de cámara de 1.550 cc. El mezclador se encendió con el mezclador a 30 rpm y el agua de enfriamiento totalmente cargada. Los polímeros de caucho se añadieron a el mezclador y se mezclaron durante 60 segundos. La mitad de la sílice y todo el silano con aproximadamente 35-40 gramos de esta porción de sílice en una bolsa de acetato de etilvinilo (EVA) se añadieron y se mezclaron durante 60 segundos. La sílice restante, junto con "promotor" y el aceite de procesamiento en una bolsa de EVA, se añadieron a continuación y se mezclaron durante 90 segundos. Se eliminó el polvo de la boca de el mezclador y la mezcla se mezcló durante 30 segundos. A continuación, los componentes restantes se añadieron y se mezclaron durante 60 segundos. De nuevo, se eliminó el polvo de la boca de el mezclador y la mezcla se mezcló durante 30 segundos. La velocidad de mezclado de el mezclador se incrementó hasta 95 rpm, según se requiriera para elevar la temperatura de la mezcla madre de caucho hasta entre 165° y 170°C. La mezcla madre de caucho se mezcló durante ocho minutos, y la velocidad de el mezclador Krupp se ajustó para mantener la temperatura entre 165° y 170°C. La mezcla madre se retiró de el mezclador, se formó una lámina a partir de la mezcla madre en un laminador graduado a de 50° a 60°C y a continuación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

La mezcla madre de caucho y los agentes curativos se mezclaron en un laminador doble de 15 cm x 33 cm (6 pulgadas x 13 pulgadas) calentado hasta entre 50° y 60°C. El azufre y los aceleradores se añadieron a la mezcla madre de caucho y se mezclaron a fondo en el laminador para formar una lámina. La lámina se enfrió hasta condiciones ambiente durante 24 horas antes del curado. Las propiedades reológicas se midieron en un reómetro de disco oscilatorio Monsanto R-100 y un viscosímetro de Mooney Monsanto M1400. Las muestras de caucho curadas para medir las propiedades mecánicas se cortaron de placas de 6 mm curadas durante t90 a 149°C.

Se realizaron las siguientes pruebas con los siguientes métodos (en todos los ejemplos): Prevulcanización de Mooney a 135°C (Procedimiento ASTM D1646); Viscosidad de Mooney a 100°C (Procedimiento ASTM D1646); Reómetro de disco oscilatorio (ODR) a 149°C, arco 1°, (Procedimiento ASTM D2084); Propiedades físicas, curado t90 a 149°C (Procedimientos ASTM D412 y D224) (G' y G" en dinas/cm<sup>2</sup>).

La composición de caucho curada de los Ejemplos 2, 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos 1 y 5, sus propiedades de Mooney y reométricas y sus propiedades físicas y dinámicas se presentan posteriormente en las Tablas 1, 2 y 3.

Tabla 1: Composiciones de caucho de los Ejemplos 2, 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos 1 y 5



ES 2 640 888 T3

Componente	Ej. Comp. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 5
Silano	NXT	NXT	NXT	NXT	NXT
phr de Silano	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
DPG en mezcla NP (phr)		1,0	1,0	1,0	
Paquete de Vulcanización					
Azufre (phr)	1,4	1,4	1,4	1,7	1,7
CBS (phr)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
DPG (phr)	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0

Tabla 2: Propiedades de Mooney y reométricas de las composiciones de caucho curadas de los Ejemplos 2, 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos 1 y 5

Propiedades de Mooney	Ej. Comp. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 5
Viscosidad a 100°C. (ML 1+4)	100	105	103	102	99
VM a 135°C. (MS1+)	100	103	100	100	103
Prevulcanización a 135°C (MS1+t <sub>3</sub> ) (min)	100	97	58	58	93
Curado a 135°C (MS1+t <sub>18</sub> ) (min)	100	104	67	63	94
Propiedades reométricas (ODR), (arco 1° a 149°C.)					
M <sub>L</sub> (dN-m)	100	109	111	112	92
M <sub>H</sub> (dN-m) (temporizador 30 min.)	100	103	104	111	105
MH - ML	100	99	101	110	112
T90 (min) (temporizador 30 min.)	100	105	89	88	100
T <sub>s1</sub> (min)	100	105	71	68	89

## ES 2 640 888 T3

Tabla 3: Propiedades físicas y dinámicas para composiciones de caucho curadas de los Ejemplos 2, 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos 1 y 5

Propiedades físicas (curado t90 a 149°C)	Ej. Comp. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 5
Dureza (Shore A)	100	100	98	100	100
Tracción (MPa)	100	98	101	103	101
Elongación (%)	100	89	88	84	90
Mód. 25% (MPa)	100	93	93	95	106
Módulo 100% (MPa)	100	99	105	112	126
Mód. 300% (MPa)	100	109	119	135	123
RI (300%/25%)	100	118	128	143	116
RI (300%/100%)	100	110	113	121	99
Falta de linealidad (0-10%) 60°C					
G' <sub>inicial</sub> (MPa)	100	91	80	87	99
ΔG' (MPa)	100	78	69	77	95
G" <sub>máx</sub> (MPa)	100	94	75	77	92
Tanδ <sub>máx</sub>	100	93	93	89	87
Dependencia de la temperatura					
Tanδ 0°C.	100	104	105	107	105
Tanδ 60°C.	100	93	92	90	93

5 Cuando se usaba DPG en la etapa de mezcladura no productiva, al mismo nivel de carga de DPG total (Ejemplo Comparativo 1 comparado con el Ejemplo 2), el índice de refuerzo (módulo 300%/100%) se incrementaba 10% y la dispersión de la sílice se mejoraba (a medida que delta G' disminuía desde 100 en el Ejemplo Comparativo 1 hasta 78 en el Ejemplo 2 en la Tabla 3), mientras que otras propiedades eran similares.

10 En el caso en el que se añadía DPG adicional en la etapa de mezcladura no productiva (Ejemplo 4), el incremento de azufre (1,7 phr de azufre en el Ejemplo 4) daba como resultado un mayor índice de refuerzo (121 para el Ejemplo 4 según se muestra) en comparación con el Ejemplo Comparativo 5 en el que no se añadía DPG en la mezcladura no productiva pero con la misma carga de azufre.

Ejemplo 7 y Ejemplo Comparativo 6

15 Se llevó a cabo la medida de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en un mezclador de Banbury para demostrar la mejora de la eficacia de las reacciones silano/sílice de la presente memoria al usar DPG como el promotor en la etapa de mezcladura no productiva. Se midió la cantidad de etanol liberada y se usó como el indicador de cuánto silano NXT reaccionaba con la sílice durante el procedimiento.

Se describirá ahora un procedimiento típico para medir VOC a partir de un mezclador de Banbury (1,5 litros). A través de la puesta en comunicación con la atmósfera de todas las emisiones que se desprenden durante la

- 5 mezcladura del caucho, los gases de escape que incluyen VOC en fase de vapor se succionan desde la corriente de escape usando un muestreador de aire apropiado tal como un muestreador de aire de disminución Gilian BDX. Los conductos de escape típicos usados con un mezclador de Banbury tienen aproximadamente 25,4 (10 pulgadas) de diámetro con un caudal aproximado de 2,83 m<sup>3</sup> (100 pies cúbicos)/min. Los VOC son adsorbidos sobre tubos de carbón vegetal, que a continuación se analizan para cuantificar el contenido de VOC en la corriente de escape. Puesto que solo una pequeña fracción de la corriente de escape total se retira durante esta medida, una cantidad conocida de un VOC de control, p. ej., isopropanol, también se inyecta en la corriente de escape. La cantidad de isopropanol inyectada con relación a la cantidad medida sobre los tubos de carbón vegetal proporciona el factor multiplicador para el etanol detectado a fin de determinar el etanol total desprendido en la corriente de escape.
- 10 La misma formulación y un procedimiento en un paso (según se describe en el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2 anteriores) se usaron en la etapa de mezcladura no productiva para las medidas de VOC. Los resultados se listan en la Tabla 2 para comparación: el Ejemplo Comparativo 6 se efectuó como un control y el Ejemplo 7 que ilustra la invención se efectuó con un phr de DPG añadido en la etapa de mezcladura. Los resultados indican claramente que se liberaba más etanol para el silano NXT cuando se usaba DPG como un promotor en la fase de mezcladura no productiva.
- 15

Tabla 4: Comparación de emisión de etanol entre los Ejemplos 6 y 7

Datos de emisiones	Ej. Comp. 6	Ej. 7
Silano NXT (phr)	8,2	8,2
DPG en la mezcladura NP no productiva (phr)	Nada	1,0
Emisión de etanol medida (gramos)	4,74	5,94
Grado de recuperación de emisión de etanol medida	38,5%	48,3%

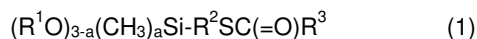
- 20 La composición de caucho de esta invención es particularmente ventajosa para el uso en la fabricación de bandas de rodadura de neumático que exhiben baja resistencia de rodadura y alta resistencia al desgaste, especialmente cuando las bandas de rodadura se basan en caucho de estireno-butadieno en emulsión o solución.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una composición de caucho que comprende:

a) proporcionar una mezcla de:

(i) al menos un silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo que contiene (1) un grupo tiocarboxilo terminal que posee un grupo dispersante alquilo de cadena lineal unido al átomo de carbono del grupo tiocarboxilo y (2) un grupo sililo terminal que posee al menos un grupo alcoxi hidrolizable unido directamente al átomo de silicio del grupo sililo y (3) un grupo alquileo de puente que une el grupo tiocarboxilo al grupo sililo y que tiene la fórmula general



en la que:

cada presencia de  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono;

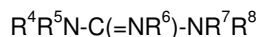
$R^2$  es un grupo alquileo divalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;

$R^3$  es un grupo alquilo que contiene de 5 a 9 átomos de carbono; y  $a$  es de 0 a 2, en la cantidad de 0,2 a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de caucho;

(ii) al menos un caucho que contiene dobles enlaces carbono-carbono que incluye o que es un elastómero o caucho a base de dieno en la cantidad de al menos 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de caucho, en donde dicho caucho (ii) se selecciona del grupo que consiste en caucho de estireno/butadieno en solución, caucho de estireno/butadieno en emulsión, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno/acrilonitrilo derivado de polimerización en emulsión de 2 a 40 por ciento en peso de acrilonitrilo unido, caucho de estireno-butadieno preparado por polimerización en solución orgánica funcionalizado con silano, caucho de 1,4-polibutadieno preparado por polimerización en solución orgánica funcionalizado con silano y caucho de estireno-butadieno acoplado a estaño;

(iii) al menos una carga reactiva con silano en la cantidad de al menos 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de caucho,

(iv) al menos un agente activador, en donde dicho agente activador (iv) es al menos una base que contiene guanidina de la fórmula general:



en la que cada presencia de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  es independientemente hidrógeno o un hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y arenilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono en la cantidad de 0,2 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de caucho, y

(v) agua, en donde dicha agua (v) se añade en una cantidad de 2 a 6 por ciento en peso a la carga reactiva con silano (iii) para formar una carga reactiva con silano hidratada, en donde la cantidad se basa en el peso total de la carga reactiva con silano hidratada, y la cantidad de agua, basada en el peso total de la composición de caucho, varía de 0,1 a 15 por ciento en peso;

b) someter a la mezcla proporcionada en la etapa (a) a condiciones de trabajo mecánico reactivas en ausencia sustancial de agente o agentes vulcanizantes;

c) añadir al menos un agente vulcanizante (vi) en la cantidad de 0,2 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de caucho, a la composición de la etapa (b);

d) mezclar la composición de la etapa (c) bajo condiciones de trabajo mecánico no reactivas de 5°C a 130°C y un tiempo de permanencia de 0,5 a 30 minutos; y

e) opcionalmente, curar la composición de caucho de la etapa (d) a una temperatura de 130°C a 200°C durante un tiempo de 1 a 60 minutos.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que  $R^1$  es un alquilo de cadena lineal de 2 a 4 átomos de carbono,  $R^2$  es un alquileo de cadena lineal de 3 a 6 átomos de carbono y  $R^3$  es un alquilo de cadena lineal de 5 a 9 átomos de carbono.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que  $R^1$  es un etilo o n-propilo,  $R^2$  es n-propileno y  $R^3$  es n-hexilo, n-heptilo o n-octilo.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el silano hidrolizable con funcionalidad tiocarboxilo (i) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en éster S-[2-(trietoxisilanil)-metílico] de ácido hexanotioico; éster S-[2-(dietoxi-metil-silanil)-etílico] de ácido heptanotioico; éster S-[2-(trietoxisilanil)-etílico] de ácido heptanotioico; éster S-[2-(tributoxisilanil)-etílico] de ácido heptanotioico; éster S-[3-(dietoxi-metil-silanil)-propílico] de ácido heptanotioico; éster S-[2-(trietoxisilanil)-propílico] de ácido heptanotioico; éster S-[3-(dietoxi-metil-silanil)-propílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(trietoxisilanil)-propílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(trietoxisilanil)-hexílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(etoxi-dimetil-silanil)-propílico] de ácido octanotioico; éster S-[3-(dietoxi-metil-silanil)-propílico] de ácido decanotioico; y éster S-[3-(trietoxisilanil)-propílico] de ácido decanotioico.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caucho (ii) es, o incluye, al menos un caucho seleccionado del grupo que consiste en caucho de estireno/butadieno derivado de polimerización en emulsión de 20 a 29 por ciento en peso de estireno unido, caucho de estireno/butadieno derivado de polimerización en emulsión de 30 a 45 por ciento en peso de estireno unido y caucho de estireno-butadieno/acrilonitrilo derivado de polimerización en emulsión de 2 a 40 por ciento en peso de acrilonitrilo unido.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caucho (ii) es, o incluye, al menos un caucho de estireno/butadieno preparado por polimerización en solución orgánica de 5 a 50 por ciento en peso de estireno unido.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caucho (ii) es, o incluye, al menos un caucho de estireno/butadieno preparado por polimerización en solución orgánica de 9 a 36 por ciento en peso de estireno unido.
8. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que el caucho (ii) es, o incluye, al menos un caucho de estireno/butadieno preparado por polimerización en solución orgánica de 20 a 30 por ciento en peso de estireno unido.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caucho (ii) es, o incluye, al menos un caucho de polibutadieno de al menos 90 por ciento en peso de contenido de cis-1,4.
10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la carga reactiva con silano (iii) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un óxido metálico, sílice y un material silíceo.