

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 806**

51 Int. Cl.:

C07F 7/04 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014** **E 14165345 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017** **EP 2937351**

54 Título: **Silanos con funciones azocarbonilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PETERLE, TORSTEN;
KECK, JULIA;
ERHARDT, SASCHA;
BLUME, ANKE y
RÖBEN, CAREN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 654 806 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Silanos con funciones azocarbonilo

La invención se refiere a silanos con funciones azocarbonilo, su producción y su uso.

5 La patente alemana DE 102010003387.1 describe un procedimiento para la producción de azodicarbamidas que contienen silicio por reacción de $R^3-X^1-C(O)-N=N-C(O)-X^1-R^4$ y $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH_2$.

La patente alemana DE 2704506 describe compuestos de la fórmula general $Y-X-CO-N=N-CO-X^1-Z$ y su uso en compuestos de caucho que contienen carga.

La patente de EE. UU. 20090234066 A1, por otra parte, describe compuestos de la fórmula general $A-CO-N=N-CO-Z-G$, que se usan junto con silanos que contienen azufre en caucho de isopreno.

10 La patente de EE. UU. 20090186961 A1 describe compuestos de la fórmula general $A-CO-N=N-CO-Z-G$ que se usan junto con agentes de recubrimiento en caucho de isopreno.

La patente de EE. UU. 20090216000 y la patente de EE. UU. 2011282040 describen procedimientos para la preparación de compuestos de organosilicio que contienen la estructura unidad $-CO-N=N-CO-$.

La patente alemana DE 2434426, por otra parte, describe la 1,2,4-triazolin-3,5-diona.

15 La patente europea EP 2508559 describe mezclas de caucho que contienen un caucho específico, una carga oxidante y una azodicarbamida de la fórmula $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH-C(O)-N=N-C(O)-NH-R^1-Si(R^1)_{3-a}(R^2)_a$.

La patente europea EP 2552925 describe un procedimiento para producir azodicarbamidas que contienen silicio.

La patente internacional WO 2012/130885 A1 describe composiciones de caucho para neumáticos que contienen compuestos de azosilano de la fórmula $(G^1)_{3-a}(G^2)_aSi-Z-NH-C(O)-N=N-C(O)-NH-Z-Si(G^1)_{3-a}(G^2)_a$.

20 Una desventaja de las mezclas de caucho conocidas, que comprenden silanos, es la mala resistencia al desgarro.

Es un objeto de la invención proporcionar un silano que cuando se incorpora en una mezcla de caucho presenta una resistencia mejorada al desgarro.

La invención proporciona silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I:

25 $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH-C(O)-N=N-R^4$ (I),

donde

30 R^1 son independientemente entre sí grupos alquilo C1-C18, preferiblemente C1-C10-, más preferiblemente C1-C6-, lo más preferiblemente C1-, grupos cicloalquilo, C5-C18-, preferiblemente C6- o grupos arilo C6-C18, preferiblemente fenilo, no sustituidos,

35 R^2 es independientemente entre sí un -OH, un grupo alcoxi C1-C18 no sustituido, preferiblemente CH_3-O- , C_2H_5-O- , C_3H_7-O- , $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$, $C_{18}H_{37}-O-$, más preferiblemente C_2H_5-O- , un grupo cicloalcoxi C5-C18 o un grupo alquil poliéter $O(CH_2-CH_2-O)_n-R^3$ u $O(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-R^3$, donde el promedio de n es de 1 a 18 y R^3 es mutuamente independientemente una cadena hidrocarbonada C1-C32, monovalente, ramificada o no ramificada, saturada o insaturada,

R^1 es un hidrocarburo C1-C30 divalente alifático, aromático o alifático/aromático mixto, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente C1-C20, más preferiblemente C1-C10, lo más preferiblemente C1-C7, que puede estar sustituido con F-, Cl-, Br-, I-, -CN o HS- si es necesario,

$a = 1, 2$ o 3 ,

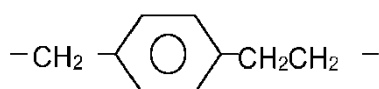
40 R^4 es arilo no sustituido, preferiblemente fenilo, halogenofenilo, por ejemplo, clorofenilo, bromofenilo o yodofenilo, toliilo, alcoxifenilo, por ejemplo, metoxifenilo, o-, m- o p-nitrofenilo, alquilo no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, iso-butilo o *terc*-butilo, nitrometilo, nitroetilo, nitropropilo, nitrobutilo o nitro-iso-butilo.

R^2 puede ser preferiblemente un grupo etoxi y $a = 3$.

45 R^4 puede ser más preferiblemente fenilo, p-nitrofenilo o *terc*-butilo.

R^1 puede ser preferiblemente $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_3)-$,

-CH(CH₃)CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 5 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,



10 o -CH₂-CH₂-C₆H₄-CH₂-.

Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I pueden ser preferentemente:

(CH₃CH₂O-)₃Si-CH₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 15 (CH₃CH₂O-)₃Si-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃CH₂O-)₃Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃O-)₃Si-(CH₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃O-)₃Si-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃O-)₃Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=N-fenilo,
 20 (CH₃CH₂O-)₂Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)-CH₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃CH₂O-)₂Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃CH₂O-)₂Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)-(CH₂)₃-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃CH₂O-)Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)₂-CH₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃CH₂O-)Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)₂-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 25 (CH₃CH₂O-)Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)₂-(CH₂)₃-NH-CO-N=N-fenilo,

 (CH₃CH₂O-)₃Si-CH₂-NH-CO-N=N-fenilo,
 (CH₃CH₂O-)₃Si-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 (CH₃CH₂O-)₃Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 30 (CH₃O-)₃Si-CH₂-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 (CH₃O-)₃Si-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 (CH₃O-)₃Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 (CH₃CH₂O-)₂Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)-CH₂-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 (CH₃CH₂O-)₂Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 35 (CH₃CH₂O-)₂Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)-(CH₂)₃-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 (CH₃CH₂O-)Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)₂-CH₂-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),
 (CH₃CH₂O-)Si(-O(CH₂-CH₂-O)₅-C₁₃H₂₇)₂-(CH₂)₂-NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo),

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2-(\text{CH}_2)_3\text{NH-CO-N=N-(p-nitrofenilo)},$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_3,$

5 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_3,$

10 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3,$

15 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

20 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

25 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$

30

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-C(CH}_3)_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-C(CH}_3)_3,$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-C(CH}_3)_3,$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-C(CH}_3)_3,$

35 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-C(CH}_3)_3$ o

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-C(CH}_3)_3.$

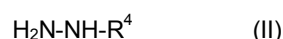
Los silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I pueden ser una mezcla constituida por silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I y adicionalmente oligómeros, que se generan por hidrólisis o condensación de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I.

5 La invención también proporciona un primer procedimiento para la preparación de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I:

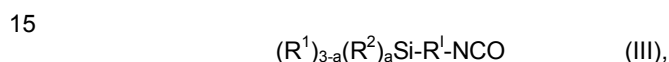


según la invención, que se caracteriza por que:

10 en una primera etapa la hidrazina de la fórmula II:



reacciona con un isocianatosilano de la fórmula general III:



y en una segunda etapa el producto de la primera etapa se oxida con un oxidante,

donde R^1 , R^2 , R^4 , R^l y a tienen el mismo significado que se mencionó anteriormente.

20 La primera etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo con gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La primera etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular preferiblemente entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La primera etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo en 5 min - 500 min, preferiblemente en 60 min - 300 min.

25 La primera etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo en un disolvente, por ejemplo, diclorometano, acetato de etilo, pentano o agua, o sin un disolvente.

En la primera etapa del primer procedimiento puede usarse un clorhidrato de hidrazina de la fórmula IV:



junto con una base, por ejemplo, piridina o NaOH, para formar la hidrazina de la fórmula II *in situ*.

La segunda etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo con gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La segunda etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular preferiblemente entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

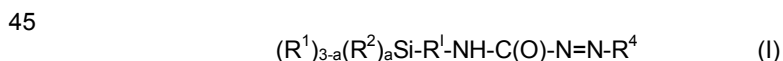
35 La segunda etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo en 5 min - 300 min, preferiblemente en 60 min - 210 min.

La segunda etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo en un disolvente, por ejemplo, diclorometano, acetato de etilo, pentano o agua, o sin un disolvente.

40 El oxidante en la segunda etapa del primer procedimiento puede ser: NaOCl, bromo, N-bromosuccinimida, ácido peracético, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína o (meta)peryodato de tetrabutilamonio.

La oxidación en la segunda etapa del primer procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de una base, por ejemplo, carbonato de sodio, piridina o imidazol, o en presencia de una disolución tampón.

La invención también proporciona un segundo procedimiento para la preparación de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I:

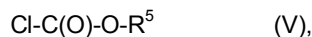


según la invención, que se caracteriza por que:

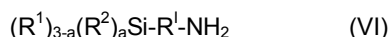
en una primera etapa la hidrazina de la fórmula II:



5 reacciona con un haluro de acilo de la fórmula general V:



10 en una segunda etapa el producto de la primera etapa se oxida con un oxidante y en una tercera etapa el producto de la segunda etapa reacciona con un aminosilano de la fórmula general (VI):



15 donde R^1 , R^2 , R^4 , R^1 y a tienen el mismo significado que se mencionó anteriormente y R^5 es arilo o alquilo C1-C30, preferiblemente CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ o $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

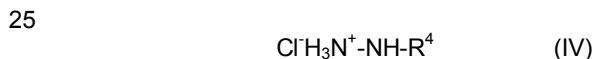
La primera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo con gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La primera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas entre -50°C y 50°C , preferiblemente entre -10°C y 25°C , en particular preferiblemente entre -5°C y 15°C .

20 La primera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en 5 min - 300 min, preferiblemente en 30 min - 180 min.

La primera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en un disolvente, por ejemplo, acetonitrilo, diclorometano, acetato de etilo, pentano o agua, o sin un disolvente. La primera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de una base, por ejemplo, piridina, imidazol o carbonato de sodio.

En la primera etapa del segundo procedimiento puede usarse un clorhidrato de hidrazina de la fórmula IV:



junto con una base, por ejemplo, piridina o NaOH, para formar la hidrazina de la fórmula II *in situ*.

30 La segunda etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo con gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón. La segunda etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas entre -25°C y 50°C , preferiblemente entre -10°C y 25°C , en particular preferiblemente entre 0°C y 20°C .

35 La segunda etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en 5 min - 300 min, preferiblemente en 60 min - 210 min. La segunda etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en un disolvente, por ejemplo, diclorometano, pentano, acetato de etilo, etanol, ácido acético o agua, o sin un disolvente. El oxidante en la segunda etapa del segundo procedimiento puede ser: bromo, N-bromosuccinimida, ácido peracético, peroximonosulfato de potasio, NaOCl, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína o (meta)peróxido de tetrabutilamonio.

La oxidación en la segunda etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de una base, preferiblemente carbonato de sodio, piridina o imidazol.

40 La tercera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo con gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón. La tercera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas entre -25°C y 50°C , preferiblemente entre -10°C y 25°C , en particular preferiblemente entre -5°C y 15°C . La tercera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en 5 min - 300 min, preferiblemente en 30 min - 200 min. La tercera etapa del segundo procedimiento puede llevarse a cabo en un disolvente, por ejemplo, acetonitrilo, diclorometano, acetato de etilo, pentano o agua, o sin un disolvente.

45 La invención también proporciona mezclas de caucho que se caracterizan por que comprenden:

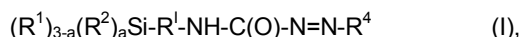
50 (A) al menos un caucho seleccionado del grupo (por sus siglas en inglés) de: copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero de etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloro-isobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonilpolietileno (CSM), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster poliuretano (AU), poliéter poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliisopreno (IR), poliéster poliuretano termoplástico (YAU), poliéter poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena polimérica (MQ), caucho de acrilonitrilo-butadieno

hidrogenado (HNBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), preferiblemente copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM),

(B) al menos una carga oxidante y

(C) al menos un silano con funciones azocarbonilo de la fórmula general I:

5



donde R^1 , R^2 , R^4 , R^l y a tienen el mismo significado que se mencionó anteriormente.

10

Los silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I pueden añadirse en forma pura al procedimiento de mezcla o bien añadirse en una forma adsorbida en un portador orgánico o inorgánico, inerte, o bien una forma prerreaccionada con un portador orgánico o inorgánico. Los materiales portadores preferidos pueden ser sílices precipitadas o de combustión, ceras, termoplásticos, silicatos naturales o sintéticos, óxidos naturales o sintéticos, tales como óxido de aluminio o negros de carbón. Los silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I también pueden añadirse al procedimiento de mezcla en una forma prerreaccionada con la carga oxidante que se tiene que usar.

15

Las ceras preferidas pueden ser ceras con puntos de fusión, intervalos de fusión o intervalos de ablandamiento de 50 °C a 200 °C, preferiblemente de 70 °C a 180 °C, en particular preferiblemente de 90 °C a 150 °C, muy en particular preferiblemente de 100 °C a 120 °C.

20

Las ceras usadas pueden ser ceras olefinicas. Las ceras usadas pueden contener cadenas hidrocarbonadas saturadas e insaturadas. Las ceras usadas pueden comprender polímeros u oligómeros, preferiblemente emulsión SBR o/y solución SBR. Las ceras usadas pueden comprender alcanos de cadena larga o/y ácidos carboxílicos de cadena larga. Las ceras usadas pueden comprender etileno-acetato de vinilo y/o alcoholes polivinílicos.

25

Los silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I pueden añadirse al procedimiento de mezcla en una forma mezclada físicamente con una sustancia orgánica, o mezclarse físicamente con una mezcla de sustancias orgánicas. La sustancia orgánica o la mezcla de sustancias orgánicas pueden comprender polímeros u oligómeros. Los polímeros u oligómeros pueden ser polímeros u oligómeros que contengan heteroátomo, por ejemplo etileno-alcohol vinílico o/y alcoholes polivinílicos. Las siguientes cargas oxidantes pueden usarse para las mezclas de caucho de la invención:

30

- Sílices amorfas, preparadas a modo de ejemplo por precipitación de soluciones de silicatos (sílices precipitadas) o hidrólisis de llama de haluros de silicio (sílices de combustión). Las superficies específicas de las sílices amorfas pueden ser de 5 a 1000 m²/g, preferiblemente de 20 a 400 m²/g (superficie específica BET) y sus tamaños de partícula primarios pueden ser de 10 a 400 nm. Las sílices, si es apropiado, también pueden tomar la forma de óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de aluminio, óxidos de magnesio, óxidos de calcio, óxidos de bario, óxidos de zinc y óxidos de titanio.

35

- Silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio o silicatos de metal alcalino-térreo, tales como silicato de magnesio o silicato de calcio. Las superficies específicas BET de los silicatos sintéticos pueden ser de 20 a 400 m²/g y sus diámetros de partícula primarios pueden ser de 10 a 400 nm.

- Óxidos de aluminio sintéticos o naturales e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.

- Silicatos naturales, tales como caolín y otras sílices que se encuentran en la naturaleza.

40

- Fibra de vidrio y productos de fibra de vidrio (fieltros, cordones) o microperlas de vidrio.

Puede ser preferible usar sílices amorfas preparadas por precipitación de soluciones de silicatos (sílices precipitadas) con superficies específicas BET de desde 20 a 400 m²/g. Las cantidades que pueden usarse de las sílices amorfas son de 5 a 150 partes en peso, basado en cada caso en 100 partes de caucho (pdc).

45

Las cargas mencionadas pueden usarse solas o en una mezcla. En una realización preferida en particular, las mezclas de caucho pueden comprender de 10 a 150 partes en peso de carga oxidantes, si es apropiado junto con de 0 a 100 partes en peso de negro de carbón y también de 1 a 20 partes en peso de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I, basado en cada caso en 100 partes en peso de caucho.

50

Las cargas adicionales que pueden usarse son negros de carbón, tales como negro de llama, negro de horno, negro de gas o negro térmico o carbonatos de calcio sintéticos o naturales, tales como carbonato de calcio precipitado. La superficie específica BET de los negros de carbón puede ser de 20 a 200 m²/g. Los negros de carbón, si es apropiado, también pueden contener heteroátomos, tales como Si.

El material preferido para la preparación de las mezclas inventivas de caucho es el copolímero de etileno-propileno-

dieno (EPDM) que puede contener un tercer monómero (etileno-propileno-terpolímero).

Las mezclas inventivas de caucho pueden contener adicionalmente caucho natural o cauchos sintéticos. Los cauchos sintéticos preferidos se describen a modo de ejemplo en W. Hofmann, Kautschuktechnologie [tecnología del caucho], Genter Verlag, Stuttgart 1980. Comprenden, entre otros:

- 5 • polibutadieno (BR);
- poliisopreno (IR);
- copolímeros de estireno-butadieno (SBR), tales como SBR en emulsión (E-SBR) o SBR en solución (S-SBR). Los copolímeros de estireno-butadieno pueden presentar contenidos de estireno de desde 1 a 60 % en peso, preferiblemente de 2 a 50 % en peso, en particular preferiblemente de 10 a 40 % en peso, muy en particular preferiblemente de 15 a 35 % en peso;
- 10 • cloropreno (CR);
- copolímeros de isobutileno-isopreno (IIR);
- copolímeros de butadieno-acrilonitrilo cuyos contenidos en acrilonitrilo son de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 10 a 50 % en peso (NBR), en particular preferiblemente de 10 a 45 % en peso (NBR), muy en particular preferiblemente de 19 a 45 % en peso (NBR);
- 15 • caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR);
- cauchos ya mencionados que tienen también grupos funcionales, por ejemplo, grupos carboxi, grupos silanol o grupos epoxi, por ejemplo, NR epoxidado, NBR con funciones carboxi o SBR con funciones silanol (-SiOH) o sililalcoxi (-Si-OR);

20 o una mezcla de estos cauchos.

Las mezclas de caucho inventivas pueden comprender otros coadyuvantes de caucho, tales como aceleradores de la reacción, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, antiozonantes, agentes auxiliares de elaboración, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes formadores de burbujas, tintes, pigmentos, ceras, extendedores, ácidos orgánicos, retardantes, óxidos metálicos y también activadores, tales como trietanolamina o hexanotriol.

25 La mezcla de caucho de la invención puede comprender más silanos. Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son mercaptoorganilsilanos que contienen grupos etoxisililo o/y tiocianatoorganilsilanos que contienen grupos etoxisililo o/y mercaptoorganilsilanos de bloque que contienen grupos etoxisililo

30 o/y alcoxisilanos polisulfídicos que contienen grupos etoxisililo.

Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son mercaptoorganil(alcoxisilanos) que tienen grupos $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ o $C_{18}H_{37}-O-$ en el silicio.

Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son tiocianatoorganil(alcoxisilanos) que tienen grupos $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ o $C_{18}H_{37}-O-$ en el silicio.

35 Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son mercaptoorganil(alcoxisilanos) de bloque que tienen grupos $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ o $C_{18}H_{37}-O-$ en el silicio.

Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son mercaptoorganil(alcoxisilanos) de bloque que tienen alcoholes difuncionales (dioles) en el silicio (por ejemplo, NXT LowV o NXT Ultra-LowV de General Electric).

40 Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son alcoxisilanos polisulfídicos que tienen grupos $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ o $C_{18}H_{37}-O-$ en el silicio.

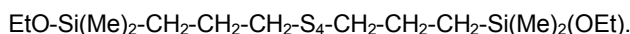
Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son alcoxisilanos polisulfídicos de la fórmula:

45 $EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_2-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt),$

$EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_3-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$

o

50



- Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son 3-mercaptopropil(trietoxisilano) (por ejemplo, Si 263 de Evonik Industries AG), 3-tiocianatopropil(trietoxisilano) (por ejemplo, Si 264 de Evonik Industries AG), polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) (por ejemplo, Si 69 de Evonik Industries AG), disulfuro de bis(trietoxisililpropilo) (por ejemplo, Si 266 de Evonik Industries AG).
- Más silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son mercaptoorganilsilanos que contienen alquil poliéter-alcohol (tales como Si 363 de Evonik Industries AG) o/y tiocianatoorganilsilanos que contienen alquil poliéter-alcohol o/y mercaptoorganilsilanos de bloque que contienen alquil poliéter-alcohol o/y silanos polisulfídicos que contienen alquil poliéter-alcohol.
- Puede ser deseable por razones económicas o de la tecnología del caucho minimizar lo necesario o la proporción deseable de silanos adicionales.
- Las cantidades usadas de los coadyuvantes de caucho pueden ser cantidades conocidas, dependiendo entre otros del fin destinado. Como una función del agente auxiliar de elaboración usado, las cantidades convencionales pueden ser cantidades de desde 0,001 a 50 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 30 % en peso, en particular preferiblemente de 0,01 a 30 % en peso, muy en particular preferiblemente de 0,1 a 30 % en peso, basándose en caucho (pdc).
- Las mezclas de caucho de la invención pueden ser mezclas de caucho vulcanizable con azufre.
- Las mezclas de caucho de la invención pueden ser mezclas de caucho reticulable de manera peroxídica.
- Agentes reticulantes que pueden usarse son azufre o sustancias donadoras de azufre. Las cantidades usadas de azufre pueden ser de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, basándose en caucho.
- Los silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I pueden usarse como activador de la adhesión entre materiales inorgánicos (por ejemplo, perlas de vidrio, fragmentos de vidrio, superficies de vidrio, fibras de vidrio, metales, cargas oxidantes, sílices) y polímeros orgánicos (por ejemplo, termoendurecibles, termoplásticos, elastómeros) o como agente reticulante y modificador de la superficie para superficies oxidantes. Los silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I pueden usarse como reactivos de acoplamiento en mezclas de caucho cargadas, siendo un ejemplo los sellos.
- Puede ser deseable por razones económicas o de la tecnología del caucho minimizar lo necesario o la proporción deseable de coadyuvantes de caucho.
- Las mezclas de caucho de la invención pueden comprender más aceleradores de la vulcanización.
- Cantidades que pueden usarse de los aceleradores de la vulcanización son de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, basándose en el caucho usado.
- Las mezclas de caucho de la invención pueden comprender:
- (D) un acelerador de sulfuro de tiuram y/o un acelerador de carbamato y/o un mercaptobenzotiazol y/o un ditiofosfato y/o las sales de zinc correspondientes,
 - (E) si es apropiado, un coactivador que contenga nitrógeno y
 - (F) si es apropiado, más coadyuvantes de caucho.
- La invención proporciona además un procedimiento para la producción de las mezclas de caucho de la invención, que se caracteriza por que el procedimiento comprende mezclar al menos un caucho seleccionado del grupo de: copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero de etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloro-isobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonilo polietileno (CSM), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster poliuretano (AU), poliéter poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliisopreno (IR), poliéster poliuretano termoplástico (YAU), poliéter poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena polimérica (MQ), caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), preferiblemente copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), al menos una carga oxidante y al menos un silano con funciones azocarbonilo que contiene silicio de la fórmula general I.
- El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo a temperaturas >25 °C.
- El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en el intervalo de temperatura de 80 °C a 220 °C,

preferiblemente de 100 °C a 200 °C, en particular preferiblemente de 110 °C a 180 °C.

El procedimiento puede llevarse a cabo de manera continua o en forma discontinua.

La adición de los silanos con funciones azocarbonilo que contienen silicio de la fórmula general I y también la adición de las cargas, puede tener lugar cuando las temperaturas de la composición sean de 100 °C a 220 °C. Sin embargo, también puede tener lugar a temperaturas inferiores de desde 40 a 100 °C, por ejemplo, junto con más coadyuvantes de caucho.

El mezclado de los cauchos con la carga y, si es apropiado, con coadyuvantes de caucho y con los silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I puede tener lugar en o sobre elementos de mezcla convencionales, tales como rodillos, mezcladores internos y extrusoras de mezcla. Estas mezclas de caucho pueden producirse normalmente en mezcladores internos, empezando con una o más fases de mezcla termomecánica sucesivas en las que los cauchos, la carga, los silanos con funciones azocarbonilo que contienen silicio de la fórmula general I y los coadyuvantes de caucho se incorporan por mezclado a, de 100 a 180 °C. La secuencia de adición y el momento de la adición de los componentes individuales aquí pueden presentar un efecto decisivo sobre las propiedades resultantes de la mezcla. Los productos químicos de reticulación pueden mezclarse normalmente en un mezclador interno o sobre un rodillo a, de 40 a 110 °C con la mezcla de caucho así obtenida y tratarse para proporcionar lo que se conoce como una mezcla bruta para las etapas posteriores del procedimiento, por ejemplo, conformación y vulcanización.

La vulcanización de las mezclas de caucho de la invención puede tener lugar a temperaturas de desde 80 a 220 °C, preferiblemente de 130 a 190 °C, si es apropiado con una presión de 1 MPa a 20 MPa (desde 10 bar a 200 bar).

Las mezclas de caucho de la invención pueden usarse para la producción de sellos, vibradores, aislamientos de puertas, radiadores, mangueras de jardín y aparatos, tuberías, lavadores, correas, aislantes eléctricos y bordes de conos de altavoz, en ensamblajes de cables eléctricos, perfiles, cubierta exterior de cables, membranas de cubiertas, geomembranas, productos mecánicos de caucho, modificaciones de impacto de plástico, termoplástico, vulcanizados y muchas otras aplicaciones. Las mezclas de caucho de la invención pueden usarse para burletes en todos los vehículos. Esto incluye sellos de puertas, sellos de ventanas, sellos de maleteros y sellos de capós. Las mezclas de caucho de la invención pueden usarse en conductos de circuitos de sistemas de refrigeración del automóvil. Adicionalmente, puede usarse como tuberías de aire de carga en motores turbo.

La invención proporciona además moldeados obtenibles a partir de la mezcla de caucho de la invención, por vulcanización.

Las mezclas de caucho de la invención tienen la ventaja de una resistencia al desgarro mejorada.

Ejemplos

Los siguientes compuestos se usan en mezclas de caucho:

3-Isocianatopropil(trietoxisilano) de la compañía ABCR.

Cloroformiato de etilo y cloroformiato de isopropilo de la compañía Isochem.

35 3-Aminopropil(trietoxisilano) de la compañía Evonik Industries AG.

Fenilhidrazina, disolución de hipoclorito de sodio (13 %), bromo, N-bromosuccinimida, piridina, etanol, pentano, acetato de etilo, *t*-butil metil éter, diclorometano, Oxone®, solución de ácido peracético (39 % en ácido acético), 4-nitrofenilhidrazina, hidróxido de sodio, hidrocloreto de *t*-butilhidrazina de la compañía Aldrich.

40 Lutensol TO 5 (isotridecanol etoxilado) de la compañía BASF.

Acetonitrilo y gel de sílice de la compañía Merck.

Ejemplo 1: Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

a) Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-NH-NH-fenilo

Se disuelven 178,5 g (1,6 mol) de fenilhidrazina en 2000 ml de acetato de etilo con argón y se enfrió a 10 °C. Se añaden 416,6 g (1,6 mol) de 3-isocianatopropil(trietoxisilano) a la solución agitada en 120 min, de manera que la temperatura esté entre 5 °C y 15 °C. Se elimina el baño de refrigeración; se deja calentar la suspensión a temperatura ambiente y se agita durante 150 min. Se concentra la mezcla a presión reducida a 40 °C. Se añaden 2000 ml de pentano. Se filtra el sólido precipitado, se lava con pentano y se seca a vacío. Se obtiene el producto como sólido blanco (492,22 g, 87 %) con una pureza >95 % en moles, cuando se determina por espectroscopía de RMN.

b) Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo

Con atmósfera de argón, se mezclan 178 g (0,5 mol) del producto del ejemplo 1a), 79,1 g (1 mol) de piridina y 650 ml de diclorometano y se agita a 0 °C. Se añade una solución de 79,9 g (0,5 mol) de bromo en 150 ml de diclorometano durante un periodo de 120 min mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 10 °C. Se elimina el baño de refrigeración y se agita la mezcla durante 150 min más. Se eliminan los compuestos volátiles en un evaporador rotatorio a 40 °C a vacío. Se añaden 300 ml de *t*-butil metil éter y se separa por filtración el precipitado. Se concentra el líquido filtrado a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)) proporcionando el producto como aceite rojo (171 g, 97 %) en una pureza >90 % en moles, cuando se determina por espectroscopía de RMN.

Ejemplo 2: Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -feniloa) Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}$ -fenilo

Se enfría una solución de 5,2 g (50 mmol) de fenilhidrazina en 40 ml de agua a 5 °C en atmósfera de argón. Se añaden 12,3 g (50 mmol) de isocianatopropil(trietoxisilano) durante un periodo de 120 min mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 10 °C. Se recoge el sólido precipitado por filtración, se lava con agua y se seca a vacío. El producto obtenido (15,5 g, 87 %) es un sólido blanco con una pureza >85 % en moles (espectroscopía de RMN).

b) Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo

Se pesan 17,8 g (50 mmol) del producto del ejemplo 2a) y 5,3 g (50 mmol) de carbonato de sodio en un matraz con argón. Se añaden 50 ml de diclorometano, se agita la mezcla y se enfría a 5 °C. Se añaden en pequeñas porciones 9,0 g (50 mmol) de N-bromosuccinimida durante un periodo de 60 min mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 10 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 120 min a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente a presión reducida y se absorbe el residuo con una mezcla de 20 ml de diclorometano y 80 ml de pentano. Se retiran los sólidos por filtración. Se concentra el líquido filtrado a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). Se obtuvo el producto como un aceite rojo (12,1 g, 69 %) en una pureza >70 % en moles (espectroscopía de RMN). El 20 % en moles adicional son estructuras dimerizadas u oligomerizadas del compuesto objetivo.

Ejemplo 3: Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo

Se disuelven 54,1 g (0,5 mol) de fenilhidrazina en 1000 ml de acetato de etilo con argón y se enfría a 10 °C. Se añaden 123,7 g (0,5 mol) de 3-isocianatopropil(trietoxisilano) a la solución agitada en 120 min, mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se agita la suspensión durante 150 min más y después se añaden 40,0 g (0,5 mol) de piridina. Se añaden 89,9 g (0,5 mol) de N-bromosuccinimida en pequeñas porciones durante un periodo de 30 min mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se elimina el baño de refrigeración; se deja calentar la suspensión a temperatura ambiente y se agita durante 120 min. Se elimina el disolvente a presión reducida y se absorbe el residuo con una mezcla de 200 ml de diclorometano y 800 ml de pentano. Se retiran los sólidos por filtración. Se concentra el líquido filtrado a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). Se obtiene el producto como un aceite rojo (169 g, 96 %) en una pureza >90 % en moles (espectroscopía de RMN).

Ejemplo 4: Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -feniloa) Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}$ -fenilo

Se disuelven 178,5 g (1,6 mol) de fenilhidrazina en 2000 ml de acetato de etilo con argón y se enfría a 10 °C. Se añaden 416,6 g (1,6 mol) de 3-isocianatopropil(trietoxisilano) a la solución agitada en 120 min, mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se elimina el baño de refrigeración; se deja calentar la suspensión a temperatura ambiente y se agita durante 150 min. Se elimina el disolvente a presión reducida y se trata el concentrado con 2000 ml de pentano. Se separa por filtración el precipitado, se lava con pentano y se seca a vacío proporcionando el compuesto objetivo como sólido blanco (492,2 g, 87 %) con una pureza > 95 % en moles.

b) Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo

Se agitan 17,8 g (50 mmol) del producto del ejemplo 4a), 80 ml de tolueno, 15 g de una solución tampón 0,05 M (citrato de sodio/ácido cítrico, pH 5), 0,2 g (2,5 mmol) de piridina y 0,3 g (2,5 mmol) de bromuro de sodio en un matraz con argón y se enfría a 2 °C. Se añaden 35,5 g (62 mmol) de solución de hipoclorito de sodio (13 %) en 120 min mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 10 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 90 min a temperatura ambiente. Se separan las fases; se extrae la fase acuosa con tolueno. Se secan las fases orgánicas combinadas sobre sulfato de magnesio y se filtra. Se concentra el líquido filtrado a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). Se obtiene el producto como un aceite rojo (14,4 g, 81 %) en una pureza >64 % en moles (espectroscopía de RMN). El 12 % en moles son estructuras dimerizadas u oligomerizadas del compuesto objetivo, aproximadamente el 20 % son material de partida no reaccionado y estructuras dimerizadas y oligomerizadas del mismo.

Ejemplo 5: Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo

a) Preparación de EtO-C(=O)-NH-NH-fenilo (similar a J. Chem. Soc. (C) 1970, 26)

Una solución de 324 g (3 mol) de fenilhidrazina y 240 g (3 mol) de piridina en 1800 ml de agua se enfría a 2 °C con agitación. Se añaden 336 g (3 mol) de cloroformiato de etilo, gota a gota, con agitación vigorosa, mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 15 °C. Después de la adición completa, se agita la suspensión durante 60 min a temperatura ambiente. Se recoge el sólido precipitado por filtración, se lava con agua y se seca a vacío (hasta 20 Pa (0,2 mbar)), 55 °C). El producto obtenido (464 g, 86 %) es un sólido blanco ligeramente oscurecido con una pureza >95 % en moles (espectroscopía de RMN) y un punto de fusión de 72 °C.

b) Preparación de EtO-C(=O)-N=N-fenilo

Se administran 6,1 g de una solución al 39 % de ácido peracético en ácido acético a una solución agitada de 4,5 g (25 mmol) de 1-etoxicarbonil-2-fenilhidrazina en 50 ml de ácido acético al 80 % durante un periodo de 15 min, mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente mientras se agita durante 120 min más. Se retiran los compuestos volátiles en un evaporador rotatorio a presión reducida. Se absorbe el residuo en 100 ml de acetato de etilo, se lava con agua (3 veces, cada una 100 ml), se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra. Se elimina el disolvente a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)) proporcionando el compuesto objetivo como líquido rojo (3,9 g, 88 %) en una pureza > 95 % en moles.

c) Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

En atmósfera de argón, se disuelven 2,2 g (10 mmol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 50 ml de pentano y se enfría a 5 °C con agitación. Se añaden 1,9 g (10 mmol) del producto del ejemplo 5b) en 15 min a temperaturas entre 5 y 15 °C. Se elimina el baño de refrigeración y se agita la mezcla durante 120 min. Se eliminan el pentano y el etanol a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). El producto obtenido (3,5 g, 98 %) se obtiene como un aceite rojo en una pureza >85 % en moles.

Ejemplo 6: Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

a) Preparación de EtO-C(=O)-NH-NH-fenilo (similar a J. Chem. Soc. (C) 1970, 26)

Se disuelven 324 g (3 mol) de fenilhidrazina y 240 g (3 mol) de piridina en 1800 ml de agua con agitación. Se enfría la solución a 2 °C, después se añaden 336 g (3 mol) de cloroformiato de etilo, gota a gota, en 60 min, mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 15 °C.

Después de la adición completa, se agita la suspensión durante 60 min a temperatura ambiente. Se recoge el sólido precipitado por filtración, se lava con agua y se seca a vacío (hasta 20 Pa (0,2 mbar)), 55 °C). El producto obtenido (464 g, 86 %) es un sólido blanco ligeramente oscurecido con una pureza >95 % en moles (espectroscopía de RMN) y un punto de fusión de 72 °C.

b) Preparación de EtO-C(=O)-N=N-fenilo

Se añaden 4,5 g (25 mmol) del producto del ejemplo 6a) a una mezcla de 75 ml de agua y 75 ml de etanol. Se enfría la mezcla a 10 °C y se agita. Se añaden 15,4 g (25 mmol) de Oxone® en porciones durante un periodo de 30 min, mientras se mantiene la temperatura entre 10 y 20 °C. Se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente mientras se agita durante 180 min más. Se concentra la mezcla a presión reducida, dejando un residuo de aproximadamente 60 ml que se extrae con éter de petróleo (3 veces, cada una 50 ml). Se lavan las fases orgánicas combinadas con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra. Se elimina el disolvente a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)) proporcionando el compuesto objetivo como líquido rojo (3,8 g, 86 %) en una pureza > 95 % en moles.

c) Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

Con atmósfera de argón, se disuelven 2,2 g (10 mmol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 50 ml de pentano con agitación y se enfría a 5 °C. Se añaden 1,9 g (10 mmol) de 2-fenildiazencarboxilato de etilo en porciones durante un periodo de 15 min, mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente mientras se agita durante 120 min más. Se retiran los compuestos volátiles en un evaporador rotatorio a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). El producto obtenido es un aceite rojo (3,5 g, 98 %) con una pureza >85 % en moles (espectroscopía de RMN).

Ejemplo 7: Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

a) Preparación de EtO-C(=O)-NH-NH-fenilo (similar a J. Chem. Soc. (C) 1970, 26)

Se disuelven 324 g (3 mol) de fenilhidrazina y 240 g (3 mol) de piridina en 1800 ml de agua con agitación. Se enfría la solución a 2 °C, después se añaden 336 g (3 mol) de cloroformiato de etilo, gota a gota, en 60 min, mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 15 °C. Después de la adición completa, se agita la suspensión durante 60 min a temperatura ambiente. Se recoge el sólido precipitado por filtración, se lava con agua y se seca a vacío (hasta 20 Pa (0,2 mbar)), 55 °C). El producto obtenido (464 g, 86 %) es un sólido blanco ligeramente oscurecido con una pureza

>95 % en moles (espectroscopía de RMN) y un punto de fusión de 72 °C.

b) Preparación de EtO-C(=O)-N=N-fenilo

Se añade una solución de 6,2 g (60 mmol) de bromuro de sodio en 20 ml de agua a una solución agitada de 108 g (0,6 mol) de 2-fenilhidrazincarboxilato de etilo en 900 ml de acetato de etilo. Se enfría la mezcla a 10 °C. Se añaden 429 g (0,75 mmol) de solución de hipoclorito de sodio (13 %) en 30 min mientras se mantiene la temperatura entre 10 y 20 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 120 min a temperatura ambiente. Se separan las fases, se lava la fase orgánica con una solución saturada de cloruro de sodio y se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra. Se concentra el líquido filtrado a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). Se obtiene el producto como un aceite rojo (106 g, 99 %) en una pureza >95 % en moles (espectroscopía de RMN).

10 c) Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

Con atmósfera de argón, se disuelven 122,5 g (0,55 mol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 200 ml de pentano con agitación y se enfría a 5 °C. Se añaden 98,6 g (0,55 mol) de 2-fenildiazencarboxilato de etilo en porciones durante un periodo de 60 min, mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente mientras se agita durante 120 min más. Se retiran los compuestos volátiles en un evaporador rotatorio a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). El producto obtenido es un aceite rojo (194,9 g, 99 %) con una pureza >85 % en moles (espectroscopía de RMN).

Ejemplo 8: Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

a) Preparación de *t*PrO-C(=O)-NH-NH-fenilo (similar a la patente alemana DE 2246282)

Se disuelven 324 g (3 mol) de fenilhidrazina y 238 g (3 mol) de piridina en 1800 ml de agua con agitación. Se enfría la solución a 2 °C y después se añaden 368 g (3 mol) de cloroformiato de isopropilo, gota a gota, en 60 min, mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 15 °C.

Después de la adición completa, se agita la suspensión durante 60 min a temperatura ambiente. Se recoge el sólido precipitado por filtración, se lava con agua y se seca a vacío (hasta 20 Pa (0,2 mbar), 55 °C). El producto obtenido (582 g, 98 %) es un sólido blanco ligeramente oscurecido con una pureza >90 % en moles (espectroscopía de RMN).

b) Preparación de *t*PrO-C(=O)-N=N-fenilo

Se disuelven 4,9 g (25 mmol) de 2-fenilhidrazincarboxilato de isopropilo y 2,0 g (25 mmol) de piridina en 50 ml de diclorometano. Se enfría la solución agitada a 5 °C. Se añaden 3,8 g (13 mmol) de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína en porciones mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 10 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 120 min a temperatura ambiente. Se eliminan los compuestos volátiles a presión reducida. Se absorbe el residuo con 50 ml de pentano. Se elimina el precipitado por filtración. Se concentra el líquido filtrado a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). Se obtiene el producto como un aceite rojo (3,0 g, 63 %) en una pureza >95 % en moles (espectroscopía de RMN).

c) Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo

Con atmósfera de argón, se disuelven 3,3 g (15 mmol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 20 ml de diclorometano con agitación y se enfría la solución a 5 °C. Se añaden 2,9 g (15 mmol) de 2-fenildiazencarboxilato de isopropilo en porciones durante un periodo de 20 min, mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente mientras se agita durante 120 min más. Se retiran los compuestos volátiles en un evaporador rotatorio a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). El producto obtenido es un aceite rojo (5,4 g, 98 %) con una pureza >70 % en moles (espectroscopía de RMN).

Ejemplo 9: Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo-*p*-NO₂

a) Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-NH-NH-fenilo-*p*-NO₂

Se disuelven 10,3 g (65 mmol) de 4-nitrofenilhidrazina en 50 ml de acetato de etilo con argón y se enfría a 10 °C. Se añaden 17,0 g (65 mmol) de 3-isocianatopropil(trietoxisilano) a la solución agitada, mientras se mantiene la temperatura entre 5 y 15 °C. Se elimina el baño de refrigeración; se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente y se agita durante 140 min. Se elimina el disolvente a presión reducida y se trata el concentrado con 100 ml de pentano. Se separa por filtración el precipitado, se lava con pentano y se seca a vacío proporcionando el compuesto objetivo como sólido pardo rojizo (16,7 g, 61%) con una pureza > 95 % en moles.

b) Preparación de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-fenilo-*p*-NO₂

Se disuelven 10,0 g (25 mmol) del producto del ejemplo 9a) y 2,0 g (25 mmol) de piridina en 50 ml de acetato de etilo en atmósfera de argón. Se enfría la solución agitada a 15 °C. Se añaden 4,5 g (25 mmol) de N-bromosuccinimida en pequeñas porciones durante un periodo de 25 min mientras se mantiene la temperatura entre

10 y 20 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 120 min a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente a presión reducida y se absorbe el residuo con 100 ml de *t*-butil metil éter. Se retiran los sólidos por filtración. Se concentra el líquido filtrado a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). Se obtiene el producto como un sólido rojo (9,9 g, 82 %) en una pureza >85 % en moles (espectroscopía de RMN).

5 Ejemplo 10: Preparación de $(\text{EtO})_2(\text{C}_{13}\text{H}_{27}[\text{OC}_2\text{H}_4]_5\text{O})\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo

a) Preparación de AMEO de intercambio de éster único $(\text{EtO})_2(\text{C}_{13}\text{H}_{27}[\text{OC}_2\text{H}_4]_5\text{O})\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

10 Se pesan 400 g (1,8 mol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) y 759 g (1,8 mol) de un alcohol etoxilado $\text{C}_{13}\text{H}_{27}[\text{OC}_2\text{H}_4]_n\text{OH}$, donde *n* es de promedio 5 (Lutensol TO 5 de BASF) en un matraz de cuatro bocas de 2 l con un puente de destilación, un agitador kpg y un termómetro a temperatura ambiente en nitrógeno. Se calienta la mezcla a 140 °C con agitación. Se elimina el etanol formado de manera continua a presión atmosférica. Después de 1 h, se reduce la presión escalonadamente a 1,5 kPa (15 mbar) en el transcurso de 5,5 h. El producto obtenido (1,05 kg, 98 %) es un aceite ligeramente amarillo con un grado de transesterificación promedio de 1, cuando se determina por espectroscopía de RMN.

b) Preparación de $(\text{EtO})_2(\text{C}_{13}\text{H}_{27}[\text{OC}_2\text{H}_4]_5\text{O})\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo

15 Con atmósfera de argón, se disuelven 8,16 g (13,7 mmol) del producto del ejemplo 10a, $(\text{EtO})_2(\text{C}_{13}\text{H}_{27}[\text{OC}_2\text{H}_4]_5\text{O})\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, en 10 ml de pentano con agitación y se enfría la solución a 5 °C. Se añaden 2,44 g (13,7 mmol) de 2-fenildiazencarboxilato de etilo en porciones durante un periodo de 15 min a 30 min, mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 15 °C. Se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente mientras se agita durante 180 min más. Se retiran los compuestos volátiles en un evaporador rotatorio a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). El
20 producto obtenido es un aceite rojo (9,8 g, 98 %) con una pureza >90 % en moles (espectroscopía de RMN).

Ejemplo 11: Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

a) Preparación de $\text{EtO}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}-t$ -butilo (similar a M. C. Chaco, N. Rabjohn, *J. Org. Chem.* 1962, 27 (8), pp. 2765-2767)

25 A una solución agitada de 74,8 g (0,6 mol) de hidrocloreto de *t*-butilhidrazina en 60 ml de agua se añade cuidadosamente una solución de 24,0 g (0,6 mol) de hidróxido de sodio en 60 ml de agua. Se añaden 47,5 g (0,6 mol) de piridina y se enfría la mezcla a 0 °C. Se añaden 65,13 g (0,6 mol) de cloroformiato de etilo a esa temperatura en 10 min. Se elimina el baño de refrigeración y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 180 min más. Se añaden 100 ml de diclorometano, se separan las fases y se extrae la fase acuosa con diclorometano (60 ml, 3 veces). Se secan las fases orgánicas combinadas sobre sulfato de magnesio y se filtra. Se eliminan los compuestos
30 orgánicos volátiles a presión reducida. Se obtiene el producto como un líquido incoloro (88,6 g, 93 %) con una pureza >85 % en moles (espectroscopía de RMN).

b) Preparación de $\text{EtO}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}-t$ -butilo (similar a M. C. Chaco, N. Rabjohn, *J. Org. Chem.* 1962, 27 (8), pp. 2765-2767)

35 Se disuelven 6,01 g (37,5 mmol) de 2-*t*-butilhidrazincarboxilato de etilo y 3,27 g (41,25 mmol) de piridina en 100 ml de acetato de etilo con argón. Se enfría la solución agitada a 0 °C. Se añaden 6,66 g (37,5 mmol) de *N*-bromosuccinimida en porciones durante un periodo de 15 min, mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 10 °C. Se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente mientras se agita durante 135 min más. Se retiran los compuestos volátiles en un evaporador rotatorio a presión reducida. Se añade hexano y se retira el precipitado por filtración. Se destila el producto bruto a presión reducida (30 °C, 0,3 kPa (3 mbar)) para proporcionar el compuesto
40 del título como líquido amarillo (5,28 g, 89 %) con una pureza > 95 % en moles.

c) Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

45 En atmósfera de argón, se disuelven 21,0 g (95 mmol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 20 ml de pentano y se enfría a 5 °C con agitación. Se añaden 15,0 g (95 mmol) de 2-*t*-butildiazencarboxilato de etilo en 15 min a temperaturas entre -5 y 15 °C. Se elimina el baño de refrigeración y se agita la mezcla durante 180 min. Se eliminan el pentano y el etanol a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). El producto obtenido (28,7 g, 91 %) se obtiene como un aceite amarillo en una pureza >95 % en moles.

Ejemplo 12: Mezclas de caucho

La principal especificación de mezcla usada para las mezclas de caucho se indica en la tabla 1 a continuación. La unidad pdc usada ahí es proporciones en peso, basándose en 100 partes del caucho bruto usado.

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

Tabla 1: Principal especificación de mezcla

	Cantidad añadida [pdc]	Cantidad añadida [pdc]	Cantidad añadida [pdc]	Cantidad añadida [pdc]
Mezcla	1 (ref.)	2 (ref.)	3 (ref.)	4 (inv.)
1ª fase				
Buna® EP G 5455	150	150	150	150
Corax® N 550	0	0	130	0
ULTRASIL® 7000 GR	150	150	0	150
Silano A	10	0	0	0
Silano según la patente de EE. UU. 2009/0234066, fórmula (VI-j), ejemplo III	0	3,4	0	0
Si 69®	0	5,1	0	0
Ejemplo 1	0	0	0	13,5
Edenor ST1	2	2	2	2
Lipoxol 4000	2	2	2	2
Sunpar 150	50	50	50	50
2ª fase				
Fase lote 1				
3ª fase				
Fase lote 2				
Vulkacit Mercapto C		1	1	1
Perkacit TBzTD		1,2	1,2	1,2
Rhenocure TP/S		2	2	2
Azufre		1,5	1,5	1,5
ZnO RS		5	5	5

5 El polímero Buna® EP G 5455 es un terpolímero de etileno-propileno con una insaturación media (contenido en ENB = 4,3) que contiene aceite parafrínico de 50 pdc de Lanxess. Su viscosidad Mooney (UML (1+4) 125 °C) es 46.

ULTRASIL® 7000 GR es una sílice altamente dispersible de Evonik Industries AG, siendo su superficie específica BET 170 m²/g. El reactivo de acoplamiento Si 69, un polisulfuro de bis-(trietoxisililpropilo), es un producto de Evonik

Industries AG.

El silano A es $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ como se describe en la patente europea EP 2508559.

- 5 Edenor ST1 es ácido esteárico de KemCare. Lipoxol 4000 de Sasol es un polietilenglicol 4000, Sunpar 150 de Holly Corporation es un aceite parafínico, Vulkacit Mercapto C de Lanxess es 2-mercaptobenzotiazol (MBT), Perkacit TBzTD (tetrasulfuro de tetrabenciltiuram) es un producto de Flexsys N. V, Rhenocure TP/S de RheinChemie es 67 % de dialquilditiofosfato de zinc unido a 33 % de sílice.

Las mezclas de caucho se producen en un mezclador interno según la especificación de mezcla en la Tabla 2.

Tabla 2

	Fase 1
Ajustes	
Elemento de mezcla	Werner & Pfleiderer GK 1,5 E
Velocidad de rotación	80 min ⁻¹
Presión del pistón	5500 kPa (5,5 bar)
Capacidad	1,58 l
Nivel de carga	0,56
Temp. de la cámara	80 °C
Procedimiento de mezcla	
0 min a 0,5 min	EPDM
0,5 min a 1 min	Mezcla
1 min a 2 min	½ sílice, silano
2 min	Purga, aireamiento
2 a 3 min	Añadir componentes restantes de fase 1
3 min	Purga, aireamiento
3 min a 4 min	Mezcla, mantenimiento temperatura del lote 155 °C por variación de la velocidad de rotación
4 min	Descarga
Temp. del lote	150 -160 °C
	Descarga y formación lámina en rodillos de mezcla de laboratorio (distancia entre rodillos 4 mm)
Almacenamiento	24 h a temperatura ambiente

ES 2 654 806 T3

	Fase 2
Ajustes	
Elemento de mezcla	Como en la fase 1, excepto:
Temp. de la cámara	90 °C
Nivel de carga	0,53
Procedimiento de mezcla	
0 min a 1 min	División lote fase 1
1 min a 3 min	Mantenimiento temperatura del lote de 155 °C por variación de la velocidad de rotación
3 min	Descarga
Temp. del lote	150 °C-160 °C
	Descarga y formación de lámina en rodillos de mezcla de laboratorio (distancia entre rodillos 4 mm)
Almacenamiento	4 h a temperatura ambiente
	Fase 3
Ajustes	
Elemento de mezcla	Como en la fase 1, excepto:
Velocidad de rotación	40 min ⁻¹
Nivel de carga	0,51
Temp. de la cámara	50 °C
Procedimiento de mezcla	
0 min a 0,5 min	División lote fase 2
0,5 min a 2 min	Adición de componentes de la fase 3
2 min	Descarga y formación de lámina en rodillos de mezcla de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de la cámara 50 °C)
	Homogenización:

	Fase 3
Ajustes	
	Corte del material 3 veces a la derecha y 3 veces a la izquierda y 3 veces con distancia estrecha (3 mm) y despegado de lámina fresada.
Temp. del lote	90 °C - 110 °C

La Tabla 3 recopila los métodos para ensayo del caucho.

Tabla 3

Ensayo físico	Estándar/condiciones
Tiempo de prevulcanización Mooney	DIN 53523
MDR 170 °C, 0,5°	DIN 53529/3, ISO 6502
Ensayo de tracción Resistencia a la tracción (6 anillos), Módulo, Elongación a la rotura	DIN 53504
Resistencia al desgarro	
Desgarro A	ASTM D 624
Desgarro B	ASTM D 624
Desgarro C	ASTM D 624
Desgarro Graves	DIN ISO 34-1
Desgarro DIN	DIN ISO 34-1
MTS, 16 Hz, 50 N+/- 25N	DIN 53513

5 Determinación de coeficiente de dispersión:

- El coeficiente de dispersión puede determinarse mediante un método topográfico, descrito en: Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion in Gummimischungen mittels einer Oberflächentopographie, A. Wehmeier; tesis de grado 1998 en the Technical University of Münster, Steinfurt site, Departamento de Ingeniería Química y Análisis de dispersión de carga por Mediciones Topográficas Degussa AG, Applied Technology Advanced Fillers, Technical Report TR 820. Como una alternativa, el coeficiente de dispersión también puede determinarse mediante el método DIAS (ópticamente) en the Deutsches Institut für Kautschuktechnologie in Hanover, Alemania (véase H. Geisler, DIK aktuell, 1ª edición (1997) y Medalia, Rubber Age, abril de 1965).

- El mejor grado de dispersión que puede conseguirse es el 100 % y de acuerdo con esto el peor será teóricamente el 0 %. Las sílices cuyo coeficiente de dispersión sea mayor o igual al 90 % se consideran como altamente dispersibles (AD).

Explicación de la dispersión del coeficiente mediante topografía de superficie:

$$\text{Coeficiente de dispersión} = 100 \% - \frac{(\text{Total de áreas debajo de picos}) \bullet 10000 \% \bullet \text{Factor Medalia}}{\text{Volumen carga} \bullet (\text{Área total ensayada})} \%$$

$$\text{Factor Medalia} = \frac{\frac{\text{Volumen carga}}{100 \%} + 0,78}{2}$$

Coeficiente de dispersión en %

Total de áreas debajo de los picos (medida de rugosidad) en mm²

5 Volumen de carga en %

Área total ensayada en mm²

La Tabla 4 muestra los resultados de los compuestos ensayados (vulcanización 165 °C, 20 min).

Tabla 4

	Unidad	Mezcla 1 (ref.)	Mezcla 2 (ref.)	Mezcla 3 (ref.)	Mezcla 4 (inv.)
Prevulcanización Mooney 130 °C rotor pequeño					
t5	[min]	20,6	19,8	6,2	16,6
t35	[min]	41,8	32,8	9,4	34,4
MDR 170 °C, 0,5°					
t20%	[min]	0,9	0,9	1,0	1,2
t90%	[min]	14,3	14,9	7,5	8,9
Ensayo de tracción en anillo					
Resistencia a la tracción	[MPa]	9,3	13,0	10,9	12,2
Módulo 300 %/100 %	[-]	3,3	4,4	3,8	3,9
Elongación a la rotura	[%]	473	420	412	531
Resistencia al desgarro					
Desgarro A	[N/mm]	27	24	24	30
Desgarro B	[N/mm]	20	16	16	24
Desgarro C	[N/mm]	26	27	25	34
Desgarro Graves	[N/mm]	15	12	8	17

	Unidad	Mezcla 1 (ref.)	Mezcla 2 (ref.)	Mezcla 3 (ref.)	Mezcla 4 (inv.)
Desgarro DIN	[N/mm]	13	14	11	17
Zwick 16 Hz, 50 N+/-25 N MTS					
tan δ 0 °C	[-]	0,251	0,229	0,241	0,274
Topografía Dispersión					
Área del pico	[%]	1,7	0,8	1,5	1,5

Como se puede ver a partir de los datos en la tabla 4, la mezcla 4 que contiene un silano con funciones azocarbonilo que contiene silicio de la fórmula general I lleva a una destacable resistencia al desgarro mejorada.

Ejemplo 13: Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo-*p*- NO_2

- 5 a) Preparación de $\text{EtO}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}$ -fenilo-*p*- NO_2 (similar a D. Urankar, M. Steinbücher, J. Kosjek, J. Kosmrlj, Tetrahedron 2010, 66, 2602-261

10 Se enfría una solución de 130 g (~70 %, 0,59 mol) de 4-nitrofenilhidrazina y 79,1 g (1 mol) de piridina en 500 ml de acetonitrilo a 2 °C con agitación. Se añaden 79,0 g (0,73 mol) de cloroformiato de etilo, gota a gota, con agitación vigorosa, mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 15 °C. Después de la adición completa, se agita la suspensión durante 120 min a temperatura ambiente. La mayor parte de los compuestos volátiles se eliminaron a presión reducida. Se añade agua (500 ml) y se recoge el sólido precipitado por filtración, se lava con agua y se seca a vacío. El producto obtenido (88,2 g, 88 %) es un sólido pardo con una pureza >95 %.

b) Preparación de $\text{EtO}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo-*p*- NO_2 (similar a D. Urankar, M. Steinbücher, J. Kosjek, J. Kosmrlj, Tetrahedron 2010, 66, 2602-261

15 Se disuelven 144 g (0,64 mol) de 2-(4-nitrofenil)-hidrazincarboxilato de etilo en 400 ml de diclorometano. Se añaden 55,7 g (0,70 mol) de piridina y se enfría la mezcla a 5 °C con agitación. Se añaden 115,0 g (0,64 mol) de N-bromosuccinimida en pequeñas porciones mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 10 °C. Se agita la mezcla durante 90 minutos más a temperatura ambiente. Se lava después la mezcla con solución saturada de NH_4Cl (200 ml), solución de NaHCO_3 (200 ml) y agua (200 ml). Se eliminan parcialmente los compuestos orgánicos volátiles a presión reducida y se filtra la mezcla sobre gel de sílice (ciclohexano / acetato de etilo 2:1). Se elimina el disolvente a vacío (hasta 2 Pa (0,02 mbar)) proporcionando el compuesto objetivo como sólido pardo (139,5 g, 0,63 mol, 98 %) en una pureza >95 %.

c) Preparación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}$ -fenilo-*p*- NO_2

25 En atmósfera de argón se disuelven 2,98 g (13,4 mmol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 30 ml de acetonitrilo y se enfría a -15 °C con agitación. Se añade una solución de 3,00 g (13,4 mmol) de 2-(4-nitrofenil)diazencarboxilato de etilo en acetonitrilo (10 ml) en 30 min a temperaturas entre -5 °C y 15 °C. Se elimina el baño de refrigeración y se agita la mezcla durante 180 min. Se eliminan los compuestos volátiles a presión reducida (hasta 20 Pa (0,2 mbar)). El producto obtenido (5,23 g, 98 %) es un sólido de rojo a pardo (pureza >95 % en moles).

Ejemplo 14: Mezclas de caucho

- 30 La principal especificación de mezcla usada para las mezclas de caucho se indica en la Tabla 5 a continuación. La unidad pdc usada ahí es proporciones en peso, basándose en 100 partes del caucho bruto usado.

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

Tabla 5: Principal especificación de mezcla

	Cantidad añadida [pdc]	Cantidad añadida [pdc]	Cantidad añadida [pdc]
Mezcla	5 (ref.)	6 (ref.)	7 (inv.)
1ª fase			
Buna® EP G 5455	150	150	150
ULTRASIL® 7000 GR	150	150	150
Si 266	10	0	0
Ejemplo 11	0	0	6,4
Si 69®	0	10,2	5,1
Edenor ST1	2	2	2
Lipoxol 4000	2	2	2
Sunpar 150	50	50	50
2ª fase			
Fase lote 1			
3ª fase			
Fase lote 2			
Vulkacit Mercapto C	1	1	1
Perkacit TBzTD	1,2	1,2	1,2
Rhenocure TP/S	2	2	2
Azufre	1,5	1,5	1,5
ZnO RS	5	5	5

El reactivo de acoplamiento Si 266, un disulfuro de bis-(trietoxisililpropilo), es un producto de Evonik Industries AG.

- 5 Las mezclas de caucho se producen en un mezclador interno según la especificación de mezcla en la Tabla 6.

Tabla 6

	Fase 1
Ajustes	
Elemento de mezcla	Werner & Pfleiderer GK 1,5 E

ES 2 654 806 T3

	Fase 1
Ajustes	
Velocidad de rotación	80 min ⁻¹
Presión del pistón	5500 kPa (5,5 bar)
Capacidad	1,58 l
Nivel de carga	0,56
Temp. de la cámara	80 °C
Procedimiento de mezcla	
0 min a 0,5 min	EPDM
0,5 min a 1 min	mezcla
1 min a 2 min	½ sílice, silano
2 min	Purga, aireamiento
2 min a 3 min	Añadir componentes restantes de fase 1
3 min	Purga, aireamiento
3 min a 4 min	Mezcla, mantenimiento temperatura del lote 155 °C por variación de la velocidad de rotación
4 min	Descarga
Temp. del lote	150 -160 °C
	Descarga y formación de lámina en rodillos de mezcla de laboratorio (distancia entre rodillos 4 mm)
Almacenamiento	24 h a temperatura ambiente
	Fase 2
Ajustes	
Elemento de mezcla	Como en la fase 1, excepto:
Temp. de la cámara	90 °C
Nivel de carga	0,53
Procedimiento de mezcla	
0 min a 1 min	División lote fase 1

ES 2 654 806 T3

	Fase 2
Ajustes	
1 min a 3 min	Mantenimiento temperatura del lote de 155 °C por variación de la velocidad de rotación
3 min	Descarga
Temp. del lote	150 -160 °C
	Descarga y formación de lámina en rodillos de mezcla de laboratorio (distancia entre rodillos 4 mm)
Almacenamiento	4 h a temperatura ambiente
	Fase 3
Ajustes	
Elemento de mezcla	Como en la fase 1, excepto:
Velocidad de rotación	40 min ⁻¹
Nivel de carga	0,51
Temp. de la cámara	50 °C
Procedimiento de mezcla	
0 min a 0,5 min	División lote fase 2
0,5 min a 2 min	Adición de componentes de fase 3
2 min	Descarga y formación de lámina en rodillos de mezcla de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de la cámara 50 °C)
	Homogenización:
	Corte del material 3 veces a la derecha y 3 veces a la izquierda y 3 veces con distancia estrecha (3 mm) y despegado de lámina fresada.
Temp. del lote	90 - 110 °C

La Tabla 3 recopila los métodos para ensayo del caucho.

La Tabla 7 muestra los resultados de los compuestos ensayados (vulcanización 165 °C, 20 min.).

Tabla 7

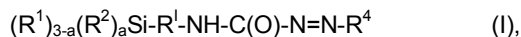
	Unidad	Mezcla 5 (ref.)	Mezcla 6 (ref.)	Mezcla 7 (inv.)
Elongación a la rotura	[%]	512	613	603
Resistencia al desgarro				
Desgarro C				
Desgarro Graves	[N/mm]	33,0	35,3	36,0
Desgarro DIN	[N/mm]	28,6	25,0	26,2
	[N/mm]	19,4	19,0	19,6
Zwick 16 Hz, 50 N+/-25 N MTS				
E* 60 °C	[MPa]	14,8	13,8	17,1
tan δ 0 °C	[-]	0,257	0,273	0,295
Topografía Dispersión				
Área de pico	[%]	3,2	2,6	1,8

Como se puede observar a partir de los datos en la tabla 7, la mezcla 7 que contiene el silano inventivo lleva a una resistencia al desgarro mejorada, mejor resistencia al deslizamiento en suelo húmedo, una rigidez dinámica mejorada y un mejor comportamiento de dispersión de carga.

5

REIVINDICACIONES

1. Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I:



donde

R^1 son independientemente entre sí grupos alquilo C1-C18, grupos cicloalquilo C5-C18- o grupos arilo C6-C18, no sustituidos,

R^2 es independientemente entre sí un -OH, un grupo alcoxi C1-C18 no sustituido, un grupo cicloalcoxi C5-C18 o un grupo alquil poliéter $O(CH_2-CH_2-O)_n-R^3$ u $O(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-R^3$, donde el promedio de n es de 1 a 18 y R^3 es mutuamente independientemente una cadena hidrocarbonada C1-C32, monovalente, ramificada o no ramificada, saturada o insaturada,

R^I es un hidrocarburo C1-C30 divalente, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado,

$a = 1, 2$ o 3 ,

R^4 es arilo no sustituido, halogenofenilo, toloilo, alcoxifenilo, o-, m- o p-nitrofenilo, alquilo no sustituido, nitrometilo, nitroetilo, nitropropilo, nitrobutilo o nitro-iso-butilo.

2. Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 1, caracterizados por que R^2 es un grupo etoxi y a es 3.

3. Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 1 y 2, caracterizados por que R^I es $-CH_2CH_2CH_2-$.

4. Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 1 a 3, caracterizados por que R^4 es fenilo, nitrofenilo o *tert*-butilo.

5. Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 1, caracterizados por que es $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(O)-N=N$ -fenilo.

6. Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 1, caracterizados por que es $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(O)-N=N-C(CH_3)_3$.

7. Silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 1, caracterizados por que es $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(O)-N=N$ -(p-nitrofenilo).

8. Un procedimiento para la producción de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en una primera etapa la hidrazina de la fórmula II



reacciona con un isocianatosilano de la fórmula general III:



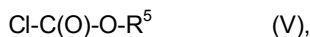
y en una segunda etapa el producto de la primera etapa se oxida con un oxidante, donde R^1 , R^2 , R^4 , R^I y a tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

9. Un procedimiento para la producción de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 8, caracterizado por que el oxidante en la segunda etapa es NaOCl, bromo, N-bromosuccinimida, ácido peracético, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína o (meta)peróxido de tetrabutilamonio.

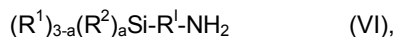
10. Un procedimiento para la producción de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en una primera etapa la hidrazina de la fórmula II



reacciona con un haluro de acilo de la fórmula general V



5 en una segunda etapa el producto de la primera etapa se oxida con un oxidante y en una tercera etapa el producto de la segunda etapa reacciona con un aminosilano de la fórmula general (VI)



donde R^1 , R^2 , R^4 y R^l y a tienen el mismo significado que en la reivindicación 1 y R^5 es arilo o alquilo C1-C30.

10 11. Un procedimiento para la producción de silanos con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 10, caracterizado por que el oxidante en la segunda etapa es bromo, N-bromosuccinimida, ácido peracético, peroximonosulfato de potasio, NaOCl, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína o (meta)peryodato de tetrabutilamonio.

12. Mezclas de caucho que se caracterizan por que comprenden:

15 (A) al menos un caucho seleccionado del grupo de: copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero de etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloro-isobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonilpolietileno (CSM), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster poliuretano (AU), poliéter poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliisopreno (IR), poliéster poliuretano termoplástico (YAU), poliéter poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena polimérica (MQ), caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), preferiblemente copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM),

25 (B) al menos una carga oxidante y

(C) al menos un silano con funciones azocarbonilo de la fórmula general I según la reivindicación 1 a 7.

30 13. Un procedimiento para la producción de las mezclas de caucho según la reivindicación 12, caracterizado por que el procedimiento comprende mezclar al menos un caucho seleccionado del grupo de: copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero de etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloro-isobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonilpolietileno (CSM), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster poliuretano (AU), poliéter poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliisopreno (IR), poliéster poliuretano termoplástico (YAU), poliéter poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena polimérica (MQ), caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), preferiblemente copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), al menos una carga oxidante y al menos un silano con funciones azocarbonilo que contiene silicio de la fórmula general I.

40 14. El uso de mezclas de caucho según la reivindicación 12, para la producción de moldeados.

45 15. El uso de mezclas de caucho según la reivindicación 12 en sellos, burlletes, sellos de puertas, sellos de ventanas, sellos de maleteros, sellos de capós, vibradores, aislamiento de puertas, radiadores, mangueras, mangueras de jardín y aparatos, tuberías, lavadores, correas, aislantes eléctricos, bordes de conos de altavoz, ensamblajes de cables eléctricos, perfiles, cubierta exterior de cables, membranas de cubiertas, geomembranas, sistemas de amortiguación neumática, recubrimientos para cilindros, cintas transportadoras, productos mecánicos de caucho, modificaciones de impacto de plástico, termoplástico, conductos de circuitos de sistemas de refrigeración y tuberías de aire de carga en motores turbo.