

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 844**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/549** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2007 PCT/EP2007/050174**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2007 WO07085521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2007 E 07703724 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 1976926**

54 Título: **Mezclas de caucho**

30 Prioridad:

**28.01.2006 DE 102006004062**

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

**12.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HASSE, ANDRE;  
KORTH, KARSTEN;  
KIEFER, INGO;  
WITZSCHE, SUSANN;  
ALBERT, PHILIPP y  
KLOCKMANN, OLIVER**

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 2 658 844 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

Mezclas de caucho

La invención se refiere a mezclas de caucho, a su preparación, y a su uso.

5 Se sabe que los compuestos hidrolizables de organosilicio que contienen azufre son capaces de reaccionar con cargas que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo silicatos naturales y sintéticos, carbonatos, vidrios y óxidos metálicos. Se usan aquí para la modificación de superficies y para promover la adhesión. La industria del procesamiento del caucho los usa como agentes de acoplamiento entre la carga reforzante y el polímero usado (documentos DE2141159, DE2212239, DE19544469A1, US3978103, US4048206, EP784072A1).

10 Además, se sabe que el uso de agentes de acoplamiento silánicos comercialmente disponibles que tienen tres sustituyentes alquilo en el átomo de silicio (documento DE 22 55 577), por ejemplo tetrasulfuro de bis[3-trietoxisililpropilo] o disulfuro de bis[3-trietoxisililpropilo], conduce a la liberación de cantidades considerables de alcohol durante y después del acoplamiento a la carga. Puesto que los silanos trimetoxi- y trietoxi-sustituidos son usados generalmente, los alcoholes correspondientes metanol y etanol son liberados durante la aplicación (por ejemplo, página 18 en Berkemeier, D.; Hader, W.; Rinker, M.; Heiss, G., Mixing of silica compounds from the viewpoint of a manufacturer of internal mixers, Gummi, Fasern, Kunststoffe (2001), 54 (1), 17-22).

15 Además, se sabe que los silanos sustituidos con metoxi tienen una mayor actividad de hidrólisis que los silanos sustituidos con etoxi. Los silanos sustituidos con etoxi tienen mayor actividad de hidrólisis que los silanos sustituidos con alcoxi de cadena más larga o ramificados que tienen más de 2 átomos de carbono (E. R. Pohl, F. D. Osterholtz J. Adhesion Sci. Technology 6(1) 1992, 127-149). Por lo tanto, son capaces de un acoplamiento más rápido a la carga, y por lo tanto, el uso de silanos sustituidos con metoxi y con etoxi ha sido hasta ahora esencial por razones económicas.

20 Una desventaja considerable en el uso de agentes de acoplamiento alcoxisilánicos conocidos, específicamente de agentes de acoplamiento de polisulfuro de bis(trialcoxisililalquilo), es la liberación de cantidades estequiométricas de alcoholes volátiles, tales como metanol y etanol, al medio ambiente durante y después del acoplamiento del alcoxisilano a la carga.

25 Otra desventaja en el uso de agentes de acoplamiento de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) es la limitación en la temperatura de mezclado para mezclas de caucho hasta el intervalo de temperaturas de 140 a 165°C (H.D. Luginsland, "A Review on the chemistry and the reinforcement of the silica-silane filler system for rubber applications, Shaker Verlag, Aachen 2002, página 34).

30 Los documentos US 6.433.206, DE 2542534 C3, DE 2405758 C3 y DE 2712866 A1 describen silatranos que contienen polisulfuro. Se pueden usar como aditivos reforzantes en mezclas de caucho que comprenden cargas silicáticas.

El documento EP-A-1323549 describe una composición de caucho que contiene caucho, sílice, un agente de acoplamiento silánico, y aceleradores.

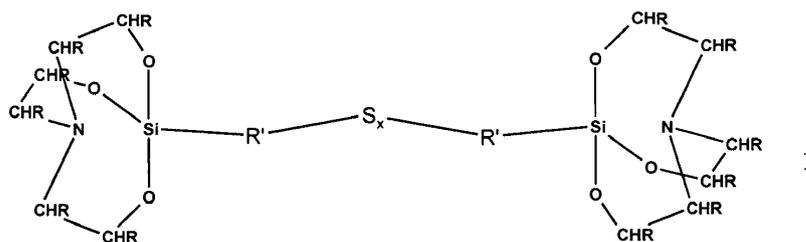
35 El documento US 4048206 describe un procedimiento para la producción de 1-organilsilatranos con un catalizador, por ejemplo alcoholato de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino.

El documento US 4072701 describe un procedimiento para la producción de compuestos de organosilicio que contienen azufre de la fórmula  $Z-Alk-S_x-Alk-Z$  usando un catalizador de transesterificación.

40 Es un objeto de la presente invención proporcionar mezclas de caucho que, con cantidades pequeñas de coacelerador, exhiban un comportamiento de vulcanización muy bueno.

La invención proporciona mezclas de caucho, que comprenden

- (a) al menos un caucho,
- (b) una carga,
- (c) un compuesto de organosilicio de la fórmula general I,



5 en la que R es idéntico o diferente, y es H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> cíclico, de cadena lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, particularmente de forma preferible alquilo de C<sub>1</sub>, un grupo carboxi (-COOH), un grupo arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo fenilo, o un grupo aralquilo sustituido o no sustituido,

R<sup>1</sup> es idéntico o diferente, y es un grupo hidrocarbonado divalente ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente de forma preferible C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, muy particularmente de forma preferible C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, extremadamente de forma preferible C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>,

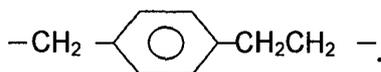
10 x es una longitud de cadena promedio de 1 a 10,

(d) de 0,3 a 5% en peso, preferiblemente de 0,3 a 4% en peso, particularmente de forma preferible de 0,3 a 3% en peso, de forma muy particularmente preferible de 0,5 a 2,5% en peso, de acelerador de caucho, basado en el caucho usado, seleccionado del grupo de los tiazoles, sulfenamidas, tiurams, tioureas, tiocarbonatos y ditiocarbamatos, y

15 (e) una cantidad de 0,1% a igual o menos de 1,5% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso, particularmente de forma preferible menos de 0,5% en peso, basado en el caucho usado, de coacelerador, seleccionado del grupo de las guanidinas y aldehidaminas.

20 Las cantidades que se pueden usar de los compuestos de organosilicio de la fórmula I pueden ser de 0,1 a 50% en peso, preferiblemente de 0,1 a 25% en peso, de forma particularmente muy preferible de 1 a 15% en peso, de forma muy particularmente preferible de 3 a 10% en peso, basado en la cantidad del caucho usado (phr).

R' puede ser CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> o



25 Los compuestos de organosilicio de la fórmula general I pueden ser mezclas compuestas de compuestos de organosilicio de la fórmula general I.

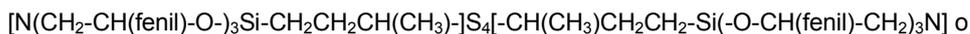
Los compuestos de organosilicio de la fórmula general I pueden ser mezclas compuestas de compuestos de organosilicio de la fórmula general I que tienen diferentes valores de x.

30 El índice x es aquí la longitud promedio de la cadena de azufre en la mezcla de sustancias, y puede ser de 1,1 a 5, preferiblemente de 1,5 a 4,5, particularmente de forma preferible de 3 a 4, y, respectivamente, de 1,8 a 3, de forma muy preferiblemente preferible de 3,5 a 3,8, y, respectivamente, de 1,9 a 2,6. La proporción de compuestos S2 en las mezclas de los compuestos de organosilicio de la fórmula general I puede ser más de 50% en peso, preferiblemente más de 60% en peso, de forma particularmente preferible más de 70% en peso, de forma muy particularmente preferible más de 80% en peso, basado en la cantidad de compuesto de organosilicio usado de la fórmula general I. La proporción de compuestos S3 en las mezclas de los compuestos de organosilicio de la fórmula general I puede ser de 0,5 a 60% en peso, preferiblemente de 1 a 50% en peso, particularmente de forma preferible de 1 a 45% en peso, de forma muy particularmente preferible de 1 a 40% en peso, basado en la cantidad de compuesto de organosilicio usado de la fórmula general I. La proporción de compuestos S4 en las mezclas de los compuestos de organosilicio de la fórmula general I puede ser más de 0,5% en peso, preferiblemente más de 5% en peso, particularmente de forma preferible más de 9% en peso, muy particularmente de forma preferible más de 15% en peso, de forma extremadamente preferible más de 25% en peso, basado en la cantidad de compuesto de organosilicio usado de la fórmula general I.

Los compuestos de organosilicio de la fórmula I pueden ser



- [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>4</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 5 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>4</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 10 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>2</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>3</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>4</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>5</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 15 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>4</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 20 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>4</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>4</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 25 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>2</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>3</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>4</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(Me)-O-)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-]S<sub>5</sub>[-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(-O-CH(Me)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 30 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>4</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 35 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>4</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],  
 [N(CH<sub>2</sub>-CH(fenil)-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>5</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(-O-CH(fenil)-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N],



10 Los condensados, es decir, oligo- y polisiloxanos, se pueden formar a partir de los compuestos de organosilicio de la fórmula I vía adición de agua. Los oligo- y polisiloxanos se pueden obtener vía oligomerización o cooligomerización de los compuestos de organosilicio correspondientes de la fórmula general I vía adición de agua usando el procedimiento y adición aditiva conocidos por la persona experta en la técnica en este campo.

15 Los compuestos de organosilicio de la fórmula I también pueden ser mezclas de compuestos de organosilicio de la fórmula general I con mezclas de siloxanos oligoméricos o poliméricos de los compuestos de organosilicio de la fórmula general I.

La constitución de las mezclas de los compuestos de organosilicio de la fórmula general I se puede determinar vía espectroscopía de resonancia magnética nuclear, preferiblemente vía espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y  $^{29}\text{Si}$ . La longitud promedio de la cadena  $\text{-S}_x\text{-}$  en las mezclas de los compuestos de organosilicio de la invención se puede determinar preferiblemente vía espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ .

20 Los compuestos de organosilicio de la fórmula I pueden tener una relación molar (N/S) entre el contenido determinable analíticamente de nitrógeno (N) y azufre (S) de 2 (2/1) a 0,2 (2/10), preferiblemente de 1,33 (2/1,5) a 0,5 (2/4), particularmente de forma preferible de 1,11 (2/1,8) a 0,66 (2/3), muy particularmente de forma preferible de 1,05 (2/1,9) a 0,8 (2/2,5).

25 El contenido promedio de azufre se puede determinar analíticamente usando equipo de LECO (LECO SC-144 DR), usando el método B de ASTM 6741-01.

El contenido promedio de nitrógeno se puede determinar mediante el método de Kjeldahl, o usando un analizador elemental, tal como Carlo Erba EA 1108 (combustión de sustancia y determinación de  $\text{N}_2$ ).

30 El punto de fusión de los compuestos de silicio orgánicos de la invención, determinable vía calorimetría de barrido diferencial (DSC), puede ser de  $50^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , preferiblemente de  $70^\circ\text{C}$  a  $180^\circ\text{C}$ , de forma particularmente preferible de  $90^\circ\text{C}$  a  $170^\circ\text{C}$ , de forma muy particularmente preferible de  $110^\circ\text{C}$  a  $160^\circ\text{C}$ .

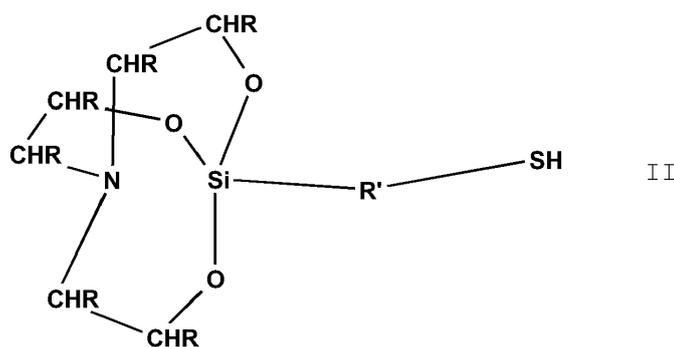
El punto de fusión se puede definir como el pico de la curva de fusión.

El intervalo de fusión de las mezclas de compuestos de organosilicio, determinable vía calorimetría de barrido diferencial, puede ser de  $30^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$ , preferiblemente de  $50^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , de forma particularmente preferible de  $70^\circ\text{C}$  a  $180^\circ\text{C}$ , de forma muy particularmente preferible de  $90^\circ\text{C}$  a  $180^\circ\text{C}$ .

35 El intervalo de fusión se puede definir como el intervalo de temperaturas entre la temperatura del comienzo del pico y la temperatura del final del pico, durante una medida de DSC.

40 Los compuestos de organosilicio de la fórmula general I pueden comprender, como componentes secundarios, cantidades de menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 8% en peso, particularmente de forma preferible menos de 5% en peso, muy particularmente de forma preferible menos de 3% en peso, de compuestos que tienen átomos de silicio sustituidos con grupos alcoxi (alquil-O-).

Los compuestos de organosilicio de la fórmula general I pueden comprender menos de 15% en peso, preferiblemente menos de 12% en peso, de forma particularmente preferible menos de 8% en peso, de forma muy particularmente preferible menos de 5% en peso, de compuestos de la fórmula general II



en la que R y R' son como se define anteriormente.

Los compuestos de organosilicio usados de la fórmula general I pueden comprender menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 8% en peso, de forma particularmente preferible menos de 5% en peso, de forma muy particularmente preferible menos de 3% en peso, de iones cloruro (Cl<sup>-</sup>).

La forma en la que los compuestos de organosilicio de la fórmula I se añaden al proceso de mezclado puede ser la forma pura o también absorbido sobre un soporte orgánico o inorgánico inerte, o también previamente reaccionado con un soporte orgánico o inorgánico. Los materiales de soporte preferidos pueden ser sílices precipitadas o pirolizadas, ceras, termoplásticos, silicatos naturales o sintéticos, óxidos naturales o sintéticos, tal como óxido de aluminio, y negros de humo. Otra forma en la que los compuestos de organosilicio de la fórmula I se pueden añadir al proceso de mezclado es previamente hechos reaccionar con la carga a usar.

Las ceras preferidas pueden ser ceras con punto de fusión, intervalos de fusión o intervalos de reblandecimiento de 50° a 200°C, preferiblemente de 70° a 180°C, de forma particularmente preferible de 90° a 150°C, de forma muy particularmente preferible de 100° a 120°C.

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 SBR en emulsión o/y SBR en disolución.

Las ceras usadas pueden comprender alquenos de cadena larga o/y ácidos carboxílicos de cadena larga.

Las ceras usadas pueden comprender etileno-acetato de vinilo y/o polialcoholes vinílicos.

Una forma en la que los compuestos de organosilicio de la fórmula I se pueden añadir al proceso de mezclado es una mezcla física con una sustancia orgánica o con una mezcla de sustancias orgánicas.

La sustancia orgánica o la mezcla de sustancias orgánicas puede comprender polímeros u oligómeros.

Los polímeros u oligómeros pueden ser polímeros u oligómeros que contienen heteroátomos, por ejemplo etileno-alcohol vinílico o/y polialcoholes vinílicos.

Los polímeros u oligómeros pueden ser elastómeros saturados o insaturados, preferiblemente SBR en emulsión o/y SBR en disolución.

El punto de fusión, el intervalo de fusión o el intervalo de reblandecimiento de la mezcla compuesta de compuestos de organosilicio de la fórmula I y de sustancia orgánica o de una mezcla de sustancias orgánicas puede ser de 50 a 200°C, preferiblemente de 70 a 180°C, de forma particularmente preferible de 70 a 150°C, de forma muy particularmente preferible de 70 a 130°C, de forma extremadamente preferible de 90 a 110°C.

Las cargas que se pueden usar para las mezclas de caucho de la invención son:

- negros de humo, tales como negros de llama, negros de horno, negros de gas o negros térmicos. Las superficies específicas de BET de los negros de humo pueden ser de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g. Si es apropiado, los negros de humo pueden también contener heteroátomos, tales como Si.
- Sílices amorfas, preferiblemente, a título de ejemplo, vía precipitación de disoluciones de silicatos (sílices precipitadas) o hidrólisis de haluros de silicio por llama (sílices pirolizadas). Las superficies específicas de las sílices pueden ser de 5 a 1000 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g (superficie específica de BET), y sus tamaños de partícula primarios pueden ser de 10 a 400 nm. Si es apropiado, las sílices pueden también tomar la forma de óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, óxidos de Mg, óxidos de Ca, óxidos de Ba, óxidos de Zn y óxidos de titanio.

- Silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicatos de metales alcalino-térreos, tales como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies específicas de BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g y con diámetros de partículas primarios de 10 a 400 nm.
- Óxidos de aluminio sintéticos o naturales e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.
- 5 - Carbonatos de calcio sintéticos o naturales, por ejemplo carbonato de calcio precipitado.
- Silicatos naturales, tales como caolín u otras sílices de origen natural.
- Fibra de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, hebras), o microperlas de vidrio.

10 Puede ser preferible usar sílices amorfas preparadas vía precipitación de disoluciones de silicatos (sílices precipitadas), con superficies específicas de BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g. Las cantidades que se pueden usar de las sílices amorfas son de 5 a 150 partes en peso, basado en cada caso en 100 partes de caucho (phr).

Las cargas mencionadas se pueden usar solas, o en una mezcla. En una realización particularmente preferida, las mezclas de caucho pueden comprender de 10 a 150 partes en peso de cargas de color pálido, si es apropiado junto con de 0 a 100 partes en peso de negro de humo, y también de 1 a 20 partes en peso de compuestos de organosilicio de la fórmula I, basado en cada caso en 100 partes en peso de caucho.

15 Los materiales adecuados para la preparación de las mezclas de caucho de la invención no son solamente caucho natural, sino también cauchos sintéticos. Los cauchos sintéticos preferidos se describen, a título de ejemplo, en W. Hofmann, Kautschuktechnologie [Rubber technology], Genter Verlag, Stuttgart 1980. Los cauchos sintéticos que se pueden usar son, entre otros,

- polibutadieno (BR);
- 20 - poliisopreno (IR);
- copolímeros de estireno-butadieno (SBR), tal como SBR en emulsión (E-SBR) o SBR en disolución (S-SBR). Los copolímeros de estireno-butadieno pueden tener un contenido de estireno de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 2 a 50% en peso, de forma particularmente preferible de 10 a 40% en peso, de forma muy particularmente preferible de 15 a 35% en peso;
- 25 - cloropreno (CR);
- copolímeros de isobutileno-isopreno (IIR);
- copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, cuyos contenidos de acrilonitrilo son de 5 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso (NBR), de forma particularmente preferible de 10 a 45% en peso (NBR), de forma muy particularmente preferible de 19 a 45% en peso (NBR);
- 30 - caucho de NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR);
- copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM);
- cauchos mencionados anteriormente que también tienen grupos funcionales, por ejemplo grupos carboxi, grupos silanol o grupos epoxi, por ejemplo NR epoxidado, NBR funcionalizado con carboxi, o SBR funcionalizado con silanol (-SiOH) o con silil-alcóxi (-Si-OR);

35 o una mezcla de estos cauchos. Para la producción de bandas de rodadura de neumáticos de coches, los cauchos de SBR polimerizados aniónicamente (SBR en disolución), cuya temperatura de transición vítrea está por encima de -50°C, y sus mezclas con cauchos diénicos, son de particular interés.

40 Las mezclas de caucho de la invención pueden comprender otros auxiliares del caucho, tales como aceleradores de la reacción, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, antiozonantes, auxiliares del procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes de soplado, colorantes, pigmentos, ceras, extendedores, ácidos orgánicos, retardadores, óxidos metálicos, y también activadores, tales como trietanolamina o hexanotriol.

Otros auxiliares del caucho pueden ser:

45 polietilenglicol o/y polipropilenglicol o/y polibutilenglicol, con masas molares de 50 a 50000 g/mol, preferiblemente de 50 a 20000 g/mol, de forma particularmente preferible de 200 a 10000 g/mol, de forma muy particularmente preferible de 400 a 6000 g/mol, de forma extremadamente preferiblemente de 500 a 3000 g/mol,

polietilenglicol terminado en hidrocarburo

Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-H o Alk-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-Alk,

polipropilenglicol terminado en hidrocarburo

Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>y</sub>-H o Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>y</sub>-Alk,

polibutilenglicol terminado en hidrocarburo

5 Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-H,

Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-H,

Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-Alk o

Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-Alk,

10 en el que el promedio de  $y^1$  es de 2 a 25, preferiblemente de 2 a 15, de forma particularmente preferible de 3 a 8, y de 10 a 14, de forma muy particularmente preferible de 3 a 6, y de 10 a 13, y Alk es un hidrocarburo ramificado o no ramificado, no sustituido o sustituido, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 35, preferiblemente de 4 a 25, de forma particularmente preferible de 6 a 20, de forma muy particularmente preferible de 10 a 20, de forma extremadamente preferiblemente de 11 a 14, átomos de carbono,

15 neopentilglicol HO-CH<sub>2</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, pentaeritritol C(CH<sub>2</sub>-OH)<sub>4</sub> o trimetilolpropano CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>-OH)<sub>3</sub> eterificado con polietilenglicol, eterificado con polipropilenglicol, eterificado con polibutilenglicol, o eterificado con una mezcla de los mismos, en el que el número de unidades que se repiten de etilenglicol, propilenglicol o/y butilenglicol en los polialcoholes eterificados puede ser de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 50, de forma particularmente preferible de 3 a 30, de forma muy particularmente preferible de 3 a 15.

20 Para calcular el promedio de  $y^1$ , la cantidad analíticamente determinable de unidades de polialquilenglicol se puede dividir entre la cantidad analíticamente determinable de -Alk [(cantidad de unidades de polialquilenglicol)/(cantidad de -Alk)]. A título de ejemplo, para determinar las cantidades, se puede usar la espectroscopía de resonancia magnética de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

25 Las cantidades usadas de los auxiliares del caucho pueden ser cantidades conocidas, orientadas, entre otros, al fin pretendido. Como función del auxiliar del procesamiento usado, las cantidades pueden ser de 0,001 a 50% en peso, preferiblemente de 0,001 a 30% en peso, de forma particularmente preferible de 0,01 a 30% en peso, de forma muy particularmente preferible de 0,1 a 30% en peso, basado en el caucho (phr).

Las mezclas de caucho de la invención pueden ser mezclas de caucho vulcanizables con azufre.

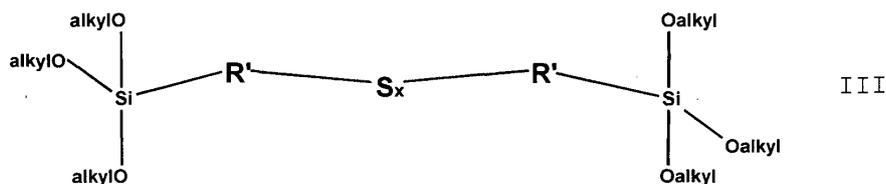
Las mezclas de caucho de la invención pueden ser mezclas de caucho reticulables peroxídicamente.

30 Los agentes de reticulación usados pueden ser azufre o sustancias dadoras de azufre. Las cantidades de azufre usadas pueden ser de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, basado en el caucho.

35 Las siguientes sustancias se pueden usar como acelerador del caucho: 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotiacilo, mercaptobenzotiazol de cinc, 2-(morfolino-tio)benzotiazol, diisopropilbenzotiacil-sulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiacilsulfenamida, N,N-diciclohexil-2-benzotiacilsulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiacilsulfenamida, benzotiacil-2-sulfenomorfolida, N-diciclohexil-2-benzotiacil-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, disulfuro de tetraisobutiltiuram, disulfuro de N,N'-dimetil-N,N'-difeniltiuram, disulfuro de dipentametilentiuram, tetra/hexasulfuro de dipentametilentiuram, N,N'-etil-tiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dibutiltiourea, N,N,N'-tributiltiourea, dimetilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, dibutilditiocarbamato de cinc, diisobutilditiocarbamato de cinc, dibencilditiocarbamato de cinc, etilfenilditiocarbamato de cinc, pentametilen-ditio-carbamato de cinc, diisononilditiocarbamato de cinc, diamilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de telurio, dimetilditiocarbamato de cobre, dibutilditiocarbamato de cobre, dimetilditiocarbamato de bismuto, dietilditiocarbamato de cadmio, dietilditiocarbamato de selenio, pentametileno-ditiocarbamato de piperidina, dimetilditiocarbamato de níquel, dietilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de níquel, diisobutilditiocarbamato de níquel, dibencilditiocarbamato de níquel, diamilditiocarbamato de plomo, dietilditiocarbamato de sodio, dietilditiocarbamato de sodio, dibutilditiocarbamato de sodio, diisobutilditiocarbamato de sodio o dibencilditiocarbamato de sodio.

El coacelerador usado puede comprender difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, o-tolilbiguanidina, N,N'-difenilguanidina, hexametilentetramina, condensados de acroleínas homólogas con bases aromáticas, o condensados de aldehídos con aminas.

50 Los compuestos de organosilicio de la fórmula I se pueden preparar mediante un procedimiento caracterizado por que los compuestos de organosilicio de la fórmula general III



en la que R' es como se define anteriormente, y alquilo es idéntico o diferente, y es un radical hidrocarbonado de C1-C8 monovalente, preferiblemente metilo, etilo y propilo, se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula general IV



en la que R es como se define anteriormente, con eliminación de alquil-OH, y el alquil-OH se elimina de la mezcla de reacción, y se usan alcóxidos de titanio como catalizador. El alquil-OH se puede eliminar de la mezcla de reacción de forma continua o por lotes.

10 Un contenido elevado de monómero (por ejemplo, detectable vía RMN de <sup>29</sup>Si o HPLC) de los compuestos de la fórmula III usados como material de partida puede tener un efecto favorable sobre la constitución del producto y las propiedades del producto de los compuestos de organosilicio. Un contenido elevado de monómero corresponde a un bajo contenido de siloxanos, que tienen enlaces Si-O-Si y que se han formado vía hidrólisis a partir de los alcoxisilanos de la fórmula III con eliminación del alcohol de alquil-OH. El contenido de monómero de los compuestos de la fórmula III en el material de partida puede ser preferiblemente mayor de 50% en peso, de forma preferible particularmente mayor de 75% en peso, de forma muy particularmente preferible mayor de 85% en peso, de forma extremadamente preferiblemente mayor de 92,5% en peso.

Los compuestos de organosilicio de la fórmula general III pueden ser compuestos puros o mezclas de compuestos.

Los ejemplos de compuestos de la fórmula general IV pueden ser trietanolamina N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-H)<sub>3</sub>, triisopropanolamina N(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-H)<sub>3</sub>, o [HO-CH(fenil)CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N.

20 Un bajo contenido de agua de los compuestos de la fórmula IV usados pueden tener un efecto favorable sobre la constitución y las propiedades del producto de los compuestos de organosilicio. El contenido de agua puede ser preferiblemente menor que 5% en peso, de forma particularmente preferible menor que 1,5% en peso, de forma muy particularmente preferible menor que 0,75% en peso, de forma extremadamente preferiblemente menor que 0,3% en peso.

25 Como catalizador en el proceso, se pueden usar catalizadores libres de metales o que contienen metales.

Como catalizador en el proceso, se pueden usar hidróxidos de metales alcalinos. Los hidróxidos de metales alcalinos preferidos pueden ser LiOH, NaOH, KOH y CsOH.

30 Como catalizador en el proceso, se pueden usar alcóxidos. Los alcóxidos preferidos pueden ser alcóxidos de metales alcalinos y alcóxidos de aluminio. Los alcóxidos de metales alcalinos preferidos pueden ser LiOMe y LiOEt, NaOMe, NaOEt, NaOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, KOMe, KOEt y KOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Como catalizadores que contienen metales, se pueden usar compuestos del grupo 3<sup>o</sup>-7<sup>o</sup>, del grupo 13<sup>o</sup>-14<sup>o</sup>, y/o el grupo de los lantanoides.

Como catalizadores que contienen metales, se pueden usar compuestos de metales de transición.

35 Los catalizadores que contienen metales pueden ser compuestos metálicos, tales como cloruros de metales, óxidos de metales, oxiclорuros de metales, sulfuros de metales, sulfocloruros de metales, alcoholatos de metales, tiolatos de metales, oxialcoholatos de metales, amiduros de metales, imiduros de metales, o compuestos de metales de transición que tienen múltiples ligandos enlazados.

A título de ejemplo, los compuestos de metales que se pueden usar son haluros, amidas, o alcoholatos del 3<sup>er</sup> grupo principal (M<sup>3+</sup> = B, Al, Ga, In, Tl: M<sup>3+</sup>(OMe)<sub>3</sub>, M<sup>3+</sup>(OEt)<sub>3</sub>, M<sup>3+</sup>(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, M<sup>3+</sup>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>),

40 haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos, y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas que tienen múltiples ligandos enlazados en compuestos del grupo de lantanoides (tierras raras, número atómico de 58 a 71 en la Tabla Periódica de los Elementos),

45 haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos, y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas que tienen múltiples ligandos enlazados en compuestos del 3<sup>er</sup> grupo de transición (M<sup>3+</sup> = Sc, Y, La: M<sup>3+</sup>(OMe)<sub>3</sub>, M<sup>3+</sup>(OEt)<sub>3</sub>, M<sup>3+</sup>(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, M<sup>3+</sup>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, cpM<sup>3+</sup>(Cl)<sub>2</sub>, cp cpM<sup>3+</sup>(OMe)<sub>2</sub>, cpM<sup>3+</sup>(OEt)<sub>2</sub>, cpM<sup>3+</sup>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en el que cp = ciclopentadienilo),

haluros, sulfuros, amidas, tiolatos o alcoholatos del 4<sup>o</sup> grupo principal (M<sup>4+</sup> = Ti, Zr, Hf, Sn, Pb: M<sup>4+</sup>(OMe)<sub>4</sub>, M<sup>4+</sup>(OEt)<sub>4</sub>,

$M^{4+}(OC_3H_7)_4$ ,  $M^{4+}(OC_4H_9)_4$ ;  $M^{2+} = Sn, Pb$ :  $M^{2+}(OMe)_2$ ,  $M^{2+}(OEt)_2$ ,  $M^{2+}(OC_3H_7)_2$ ,  $M^{2+}(OC_4H_9)_2$ , dilaurato de estaño, diacetato de estaño,  $Sn(OBu)_2$ ,

5 haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos, y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas que tienen múltiples ligandos enlazados en compuestos del 4º grupo de transición ( $M^{4+} = Ti, Zr, Hf$ ):  $M^{4+}(F)_4$ ,  $M^{4+}(Cl)_4$ ,  $M^{4+}(Br)_4$ ,  $M^{4+}(I)_4$ ,  $M^{4+}(OMe)_4$ ,  $M^{4+}(OEt)_4$ ,  $M^{4+}(OC_3H_7)_4$ ,  $M^{4+}(OC_4H_9)_4$ ,  $cp_2Ti(Cl)_2$ ,  $cp_2Zr(Cl)_2$ ,  $cp_2Hf(Cl)_2$ ,  $cp_2Ti(OMe)_2$ ,  $cp_2Zr(OMe)_2$ ,  $cp_2Hf(OMe)_2$ ,  $cpTi(Cl)_3$ ,  $cpZr(Cl)_3$ ,  $cpHf(Cl)_3$ ,  $cpTi(OMe)_3$ ,  $cpZr(OMe)_3$ ,  $cpHf(OMe)_3$ ,  $M^{4+}(NMe_2)_4$ ,  $M^{4+}(NEt_2)_4$ ,  $M^{4+}(NHC_4H_9)_4$ ,

10 haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos, y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas que tienen múltiples ligandos enlazados en compuestos del 5º grupo de transición ( $M^{5+}, M^{4+}$  o  $M^{3+} = V, Nb, Ta$ ):  $M^{5+}(OMe)_5$ ,  $M^{5+}(OEt)_5$ ,  $M^{5+}(OC_3H_7)_5$ ,  $M^{5+}(OC_4H_9)_5$ ,  $M^{3+}O(OMe)_3$ ,  $M^{3+}O(OEt)_3$ ,  $M^{3+}O(OC_3H_7)_3$ ,  $M^{3+}O(OC_4H_9)_3$ ,  $cpV(OMe)_4$ ,  $cpNb(OMe)_3$ ,  $cpTa(OMe)_3$ ,  $cpV(OMe)_2$ ,  $cpNb(OMe)_3$ ,  $cpTa(OMe)_3$ ,

15 haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos, y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas que tienen múltiples ligandos enlazados en compuestos del 6º grupo de transición ( $M^{6+}, M^{5+}$  o  $M^{4+} = Cr, Mo, W$ ):  $M^{6+}(OMe)_6$ ,  $M^{6+}(OEt)_6$ ,  $M^{6+}(OC_3H_7)_6$ ,  $M^{6+}(OC_4H_9)_6$ ,  $M^{6+}O(OMe)_4$ ,  $M^{6+}O(OEt)_4$ ,  $M^{6+}O(OC_3H_7)_4$ ,  $M^{6+}O(OC_4H_9)_4$ ,  $M^{6+}O_2(OMe)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OEt)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OC_3H_7)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OC_4H_9)_2$ ,  $M^{6+}O_2(OSiMe_3)_2$  o

haluros, óxidos, sulfuros, imidas, alcoholatos, amidas, tiolatos, y combinaciones de las clases de sustituyentes mencionadas que tienen múltiples ligandos enlazados en compuestos del 7º grupo de transición ( $M^{7+}, M^{6+}, M^{5+}$  o  $M^{4+} = Mn, Re$ ):  $M^{7+}O(OMe)_5$ ,  $M^{7+}O(OEt)_5$ ,  $M^{7+}O(OC_3H_7)_5$ ,  $M^{7+}O(OC_4H_9)_5$ ,  $M^{7+}O_2(OMe)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OEt)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OC_3H_7)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OC_4H_9)_3$ ,  $M^{7+}O_2(OSiMe_3)_3$ ,  $M^{7+}O_3(OSiMe_3)$ ,  $M^{7+}O_3(CH_3)$ .

20 Los compuestos metálicos y los compuestos de metales de transición pueden tener un sitio de coordinación libre en el metal.

Otros catalizadores que se pueden usar son compuestos metálicos y, respectivamente, compuestos de metales de transición que se forman vía adición de agua a compuestos metálicos hidrolizables o a compuestos de metales de transición hidrolizables.

25 A título de ejemplo, como catalizadores que contienen metales, se pueden usar alcóxidos de titanio.

En una realización particular, se pueden usar como catalizadores alcóxidos de titanio tales como ortotitanato de tetra-n-butilo, ortotitanato de tetraetilo, ortotitanato de tetra-n-propilo u ortotitanato de tetraisopropilo.

Como catalizadores libres de metales, se pueden usar ácidos orgánicos.

30 Los ejemplos de ácidos orgánicos que se pueden usar son ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, haluros de tetraalquilfosfonio, o compuestos de trialquilamonio  $R_3NH^+X^-$ .

Como catalizadores libres de metales, se pueden usar bases orgánicas.

Las bases orgánicas que se pueden usar son aminas, por ejemplo alquilaminas, dialquilaminas o trialquilaminas, arilaminas, heterociclos sustituidos o no sustituidos, por ejemplo DABCO, diisopropilanilina, piridina o DMAP (4-dimetilaminopiridina).

35 El procedimiento se puede llevar a cabo a presión atmosférica o a presión reducida.

El procedimiento se puede llevar a cabo preferiblemente a una presión de 1 a 600 mbares, de forma particularmente preferible a una presión de 5 a 400 mbares, de forma muy particularmente preferible de 5 a 200 mbares.

El procedimiento se puede llevar a cabo a temperaturas  $>25^\circ C$ .

40 El procedimiento se puede llevar a cabo en el intervalo de temperaturas de  $80^\circ C$  a  $200^\circ C$ , preferiblemente de  $100^\circ C$  a  $180^\circ C$ , de forma particularmente preferible de  $110^\circ C$  a  $160^\circ C$ .

45 Antes o durante la reacción, la mezcla de reacción puede recibir adiciones de sustancias que promuevan el transporte de agua desde el producto vía la formación de mezclas azeotrópicas. Las sustancias correspondientes pueden ser compuestos alifáticos cíclicos o de cadena lineal, aromáticos, aromáticos-alifáticos mixtos, éteres, alcoholes, o ácidos. A título de ejemplo, es posible usar hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol, tetrahidrofurano, dioxano, ácido fórmico, ácido acético, acetato de etilo o dimetilformamida.

La reacción se puede llevar a cabo de forma continua, o por lotes.

50 En el procedimiento para la preparación de los compuestos de organosilicio de la fórmula I, se puede usar como disolvente el alcohol alquil-OH que corresponde al sustituyente (alquil-O) en la fórmula III, la temperatura puede ser de 0 a  $100^\circ C$ , preferiblemente de 10 a  $80^\circ C$ , de forma particularmente preferible de 20 a  $80^\circ C$ , y como catalizador,

se pueden usar hidróxidos de metales alcalinos.

Como catalizador, se puede usar una cantidad de hidróxidos de metales alcalinos que es menor que 10% en peso, preferiblemente menor que 5% en peso, de forma particularmente preferible menor que 2% en peso, de forma extremadamente preferible menor que 1% en peso, basado en el peso del compuesto usado de la fórmula general III.

5

La conducción del procedimiento para la preparación de los compuestos de organosilicio de la fórmula I puede ser tal que el producto obtenido comprenda un sólido que se puede filtrar del disolvente usado, y que el licor madre producido durante el proceso de precipitación se recicle a fin de permitir el uso en una reacción nueva para dar compuestos de la fórmula I. Esto puede incrementar el rendimiento global y reducir la cantidad de desechos.

10 En el procedimiento para la preparación de los compuestos de organosilicio de la fórmula I, la eliminación del alcohol alquil-OH liberado durante el proceso de transesterificación puede tener lugar vía filtración y/o destilación del producto resultante, solamente después de que la reacción haya terminado. El proceso de destilación se puede llevar a cabo preferiblemente a vacío y a una temperatura elevada, preferiblemente  $>80^{\circ}\text{C}$ , de forma particularmente preferible  $>100^{\circ}\text{C}$ , de forma muy particularmente preferible  $>120^{\circ}\text{C}$ .

15 En el procedimiento, para compuestos de organosilicio de la fórmula general I en la que R es H, R' es  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ , x es de 1,5 a 2,8, se puede usar un alquil-OH como disolvente.

En el procedimiento, es posible añadir aditivos antes, durante, o después de la reacción de la mezcla de reacción. Los aditivos se pueden añadir preferiblemente antes de la reacción. Los aditivos pueden reducir la alteración inducida térmicamente o mediante una ruta de radicales libres en la longitud promedio de la cadena  $-\text{Sx}-$ .

20 Los aditivos pueden ser depuradores de radicales libres y estabilizantes, conocidos por la persona experta en la técnica.

Los aditivos pueden ser aminas aromáticas secundarias monofuncionales u oligofuncionales, fenoles sustituidos monofuncionales u oligofuncionales, o compuestos mercaptofuncionales heterocíclicos.

25 Los aditivos pueden ser IPPD (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina), 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina), 77PD (N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina), DTPD (una mezcla de diaril-p-fenilendiaminas), N,N-difenil-p-fenilendiamina, TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina), mezclas de fenoles alquilados y aralquilados, SPH (fenol estirenado), BPH (2,2'-metilbis(4-metil-6-terc-butilfenol)), fenoles estéricamente impedidos, BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, MBI (2-mercaptobencimidazol), MMBI (4- y 5-metilmercaptobencimidazol) o ZMMBI (la sal de cinc de 4- o 5-metil-mercaptobencimidazol).

30 En el procedimiento, tras la reacción, o también como una etapa final del procedimiento, es posible añadir compuestos que mejoran el olor del producto. Las sustancias añadidas pueden ser capaces de entrar en interacciones químicas o físicas con compuestos que contienen azufre. Los compuestos añadidos pueden ser compuestos epoxídicos u otras sustancias capaces de reaccionar con compuestos de azufre inorgánicos u orgánicos.

35 El producto del procedimiento se puede usar como tal, o también tras la separación, para dar compuestos individuales o fracciones aisladas.

Los compuestos de organosilicio de la fórmula I se pueden usar como agentes de acoplamiento entre materiales inorgánicos (por ejemplo, perlas de vidrio, vidrio triturado, superficies de vidrio, fibras de vidrio, metales, cargas oxídicas, sílices) y polímeros orgánicos (por ejemplo, termoendurecibles, termoplásticos, elastómeros), o como agentes de reticulación y modificadores de la superficie para superficies oxídicas. Los compuestos de organosilicio de la fórmula I se pueden usar como reactivos de acoplamiento en mezclas de caucho con cargas, tales como bandas de rodadura de neumáticos.

40 Los compuestos de organosilicio de la fórmula I se pueden preparar y usar como sólidos, polvo o peletes, con diversos tamaños de partícula. Antes de su uso, se pueden moler, tamizar, prensar o peletizar, o solamente ciertas fracciones del tamiz se pueden usar tras la separación con un tamiz. El uso de ciertas fracciones del tamiz puede ser ventajoso para el procesamiento o las propiedades del caucho.

45 La invención proporciona un procedimiento para la preparación de mezclas de caucho, caracterizado por que se mezclan

(a) al menos un caucho,

50

(b) una carga,

(c) un compuesto de organosilicio de la fórmula general I,

(d) de 0,3 a 5% en peso, preferiblemente de 0,3 a 4% en peso, de forma particularmente preferida de 0,3 a

3% en peso, de forma muy particularmente preferida de 0,5 a 2,5% en peso, de acelerador de caucho, basado en el caucho usado, seleccionado del grupo de los tiazoles, sulfenamidas, tiurams, tioureas, tiocarbonatos y ditiocarbamatos, y

- 5 (e) una cantidad de 0,1% a igual o menos de 1,5% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso, de forma particularmente preferida menos de 0,5% en peso, basado en el caucho usado, de coacelerador, seleccionado del grupo de las guanidinas y aldehidaminas.

10 La adición de los compuestos de organosilicio de la fórmula I, y también la adición de las cargas y aditivos en el procedimiento de mezclado puede tener lugar cuando las temperaturas de la composición son de 90 a 230°C, preferiblemente de 110 a 210°C, de forma particularmente preferible de 120 a 190°C. Los compuestos de organosilicio de la fórmula I se pueden añadir junto con otros auxiliares del caucho.

El mezclado de los cauchos con la carga, si es apropiado, con los auxiliares del caucho y con el compuesto de organosilicio de la invención, puede tener lugar en montajes de mezclado, por ejemplo en rodillos, en mezcladoras internas o en extrusoras de mezclado.

15 Las mezclas de caucho de la invención se pueden vulcanizar a temperaturas de 90 a 230°C, preferiblemente de 110 a 210°C, de forma particularmente preferible de 120 a 190°C, si es apropiado, a una presión de 10 a 200 bares.

Las mezclas de caucho de la invención se pueden usar para la producción de molduras, por ejemplo para la producción de neumáticos, incluyendo neumáticos, bandas de rodadura de neumáticos, fundas de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, cubiertas de cilindros, suelas de zapato, anillas sellantes y elementos de amortiguación.

20 Las mezclas de caucho de la invención se pueden preparar a temperaturas notablemente mayores que aquellas para mezclas con los agentes de acoplamiento de polisulfuro de bis(trialcoxisililalquilo) conocidos, con una mejora simultánea en las propiedades del procesamiento y en los datos físicos.

25 Las mezclas de caucho de la invención tienen la ventaja particular de que, a pesar de una reducción notable en la cantidad de coacelerador en la mezcla, se logra un comportamiento de vulcanización muy bueno, específicamente una velocidad elevada de vulcanización con un nivel suficientemente bajo de riesgo de procesamiento.

30 Otra ventaja de las mezclas de caucho de la invención es que no se libera ningún alcohol altamente volátil, normalmente metanol o etanol, a partir de los compuestos de organosilicio resultantes de la fórmula general I. El acoplamiento entre la carga y el polímero no se ve afectado adversamente de ese modo. El acoplamiento de los compuestos de organosilicio incorporados a la carga oxidada tiene lugar en un período de tiempo económicamente aceptable.

35 Los sustituyentes de silicio no volátiles que se pueden escindir vía hidrólisis, por ejemplo trietanolamina o triisopropanolamina, se hidrolizan a una velocidad suficiente y, al menos en cierto grado, se eliminan de la estructura silánica fundamental, siendo el resultado un acoplamiento suficiente de los compuestos de organosilicio a la carga durante el proceso de mezclado. La consecuencia es un nivel elevado de refuerzo en los vulcanizados de caucho de la invención.

La trietanolamina y la triisopropanolamina tienen puntos de ebullición >240°C a presión atmosférica, y por lo tanto no son compuestos orgánicos volátiles (VOC).

#### Ejemplos:

Las materias primas siguientes se usaron para los ejemplos:

40 Trietanolamina:

La trietanolamina usada es de BASF AG, y su contenido de agua es 0,28 mg/kg.

Polisulfuros de bis(trietoxisililpropilo):

Si 261 de Degussa AG

45 El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 261 usado para los experimentos contiene, según el análisis de RMN, 8,1% en peso de monosulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 73,9% en peso de disulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 14,7% en peso de trisulfuro de bis(trietoxi-sililpropilo) y 1,8% en peso de tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuros es 2,09 (tomándose el valor promedio de S1-S5). El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) usado comprende 0,9% en peso de 3-cloropropil(trietoxisilano). El contenido de monómero es 88% en peso.

50 Si 262 de Degussa AG

5 El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 262 usado para los experimentos contiene, según el análisis de RMN, 0,3% en peso de monosulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 56,8% en peso de disulfuro de bis(trietoxisilil-propilo), 27,7% en peso de trisulfuro de bis(trietoxi-sililpropilo) y 9,9% en peso de tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuros es 2,62 (tomándose el valor promedio de S1-S10). El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) usado comprende 0,2% en peso de 3-cloropropil(trietoxisilano). El contenido de monómero es 95% en peso.

Si 266/2 de Degussa AG

10 El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266/2 usado para los experimentos contiene, según el análisis de RMN, 6,8% en peso de monosulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 91,3% en peso de disulfuro de bis(trietoxisilil-propilo) y 0,6% en peso de trisulfuro de bis(trietoxi-sililpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuros es 1,93 (tomándose el valor promedio de S1-S10). El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) usado comprende 0,9% en peso de 3-cloropropil(trietoxisilano). El contenido de monómero es 96% en peso.

Si 266 de Degussa AG

15 El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266 usado para los experimentos contiene, según el análisis de RMN, 2,2% en peso de monosulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 80,9% en peso de disulfuro de bis(trietoxisilil-propilo), 13,1% en peso de trisulfuro de bis(trietoxi-sililpropilo), 2,0% en peso de tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo) y 1,2% en peso de pentasulfuro de bis(trietoxisililpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuros es 2,2 (tomándose el valor promedio de S1-S10). El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) usado comprende 0,5% en peso de 3-cloropropil(trietoxisilano). El contenido de monómero es 87,6% en peso, determinado vía RMN <sup>29</sup>Si.

20 Si 69 de Degussa AG

25 El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 69 usado para los experimentos contiene, según el análisis de RMN <sup>1</sup>H, 18,2% en peso de disulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 26,9% en peso de trisulfuro de bis(trietoxi-sililpropilo), y 24,2% en peso de tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuros es 3,72 (tomándose el valor promedio de S1-S10). El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) usado comprende 1,9% en peso de 3-cloropropil(trietoxisilano). El contenido de monómero es 93% en peso.

Si 69 de Rizhao Lanxing

30 El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 69 de Rizhao Lanxing usado para los experimentos contiene, según el análisis de RMN <sup>1</sup>H, 16,9% en peso de disulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 23,8% en peso de trisulfuro de bis(trietoxi-sililpropilo), 24,5% en peso de tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo) y 34,7% en peso de pentasulfuro de bis(trietoxisililpropilo) o silanos de polisulfuros de cadena más larga. La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuros es 3,7 (tomándose el valor promedio de S1-S10). El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) usado comprende 0,5% en peso de 3-cloropropil(trietoxisilano). El contenido de monómero es 87,1% en peso.

#### Ejemplo 1:

35 Se mezclan 400 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 69 de Degussa AG en un aparato de destilación con 224,2 g de trietanolamina, 2 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (lonol CP) y 0,6 g de tetrabutóxido de titanio, a temperatura ambiente. El baño de aceite usado para calentar se calienta hasta 100°C, y el etanol producido se elimina por destilación a 200 mbares. Después de que se han eliminado mediante destilación alrededor de 150 ml de etanol, la temperatura del baño de aceite se incrementa hasta 160°C, y la presión se reduce hasta 100 mbares.

40 Cuando la destilación no produce ya más etanol, la mezcla se calienta durante otros 120 min. a 160°C y 50 mbares. Entonces se añaden 2 g de 3-glicidiloxipropil(trietoxisilano) (Dynasylan GLYEO de Degussa AG), y la mezcla se agita durante otros 30 min. a 160°C a vacío. El producto negro se vierte bajo argón en un molde revestido, y solidifica. El producto obtenido es 403,5 g de un sólido negro.

45 Según el análisis de RMN <sup>1</sup>H, el producto comprende 29,8% en peso de disulfuro de bis(silatranilpropilo), 34,1% en peso de trisulfuro de bis(silatranilpropilo) y 35,2% en peso de tetrasulfuro de bis(silatranilpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuro es 3,0 (tomándose el valor promedio de S1-S10).

El contenido de cloruro total del material del Ejemplo 1 es <0,2% en peso.

#### Ejemplo 2:

50 Se mezclan 400 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 261 en un aparato de destilación con 247,7 g de trietanolamina y 1 g de tetrabutóxido de titanio, a temperatura ambiente. El baño de aceite usado para calentar se calienta hasta 150°C, y el etanol producido se elimina por destilación a una presión de 200 a 600 mbares. La temperatura interna se eleva en un período de 180 min. desde 135°C hasta 148°C. Después de que el proceso de destilación ha terminado, el producto parduzco se vierte bajo argón en un molde revestido, y solidifica. El producto obtenido es 420,1 g de un sólido pardo oscuro.

Según el análisis de RMN  $^{29}\text{Si}$ , el producto comprende 8,7% en peso de monosulfuro de bis(silatranilpropilo), 77,2% en peso de disulfuro de bis(silatranilpropilo), 12,6% en peso de trisulfuro de bis(silatranilpropilo) y 1,5% en peso de tetrasulfuro de bis(silatranilpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuro es 2,1 (tomándose el valor promedio de S1-S10).

### 5 Ejemplo 3:

Se mezclan 400 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 262 en un aparato de destilación con 247,7 g de trietanolamina y 0,7 g de tetrabutóxido de titanio a temperatura ambiente. El baño de aceite usado para calentar se calienta hasta 160°C, y el etanol producido se elimina por destilación a una presión de 50 a 400 mbares. La temperatura interna se eleva en un período de 90 min. a 159°C. Después de que el proceso de destilación ha terminado, el producto negro se vierte bajo argón en un molde revestido, y solidifica. El producto obtenido es 413,7 g de un sólido negro quebradizo.

Según el análisis de RMN  $^{29}\text{Si}$ , el producto comprende 70,2% en peso de disulfuro de bis(silatranilpropilo), 22,0% en peso de trisulfuro de bis(silatranilpropilo) y 3,1% en peso de tetrasulfuro de bis(silatranilpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuro es 2,3 (tomándose el valor promedio de S1-S10).

### 15 Ejemplo 4:

Se mezclan 400,2 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266, que tiene una longitud promedio de cadena de  $-S_x-$  de 2,2, en un aparato de destilación con 250,7 g de trietanolamina y 1,3 g de tetrabutóxido de titanio, a temperatura ambiente. El baño de aceite usado para calentar se calienta hasta 130°C, y el etanol producido se elimina por destilación a una presión de 20 a 400 mbares. Cuando ya no destila más etanol, el producto se vierte bajo argón en un molde revestido, y solidifica. El producto obtenido es 423 g de un sólido amarillo oscuro, quebradizo.

Según el análisis de RMN  $^1\text{H}$ , el producto comprende 2,5% en peso de monosulfuro de bis(silatranilpropilo), 77% en peso de disulfuro de bis(silatranilpropilo), 17,5% en peso de trisulfuro de bis(silatranilpropilo) y 2% en peso de tetrasulfuro de bis(silatranilpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuro es 2,2 (tomándose el valor promedio de S1-S10).

### Ejemplo 5

Se mezclan 500 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 69 de Rizhao Lanxing, que tiene una longitud promedio de cadena de  $-S_x-$  3,7, en un aparato de destilación con 280,3 g de trietanolamina y 1 g de tetrabutóxido de titanio, a temperatura ambiente. El baño de aceite usado para calentar se calienta hasta 130°C, y el etanol producido se elimina por destilación a una presión de 20 a 400 mbares. Cuando el proceso de destilación ya no da más etanol, la mezcla se calienta durante otros 60 min. a 130°C y 20 mbares. El producto negro se vierte bajo argón en un molde revestido, y solidifica. El producto obtenido es 521 g de un sólido negro.

Según el análisis de RMN  $^1\text{H}$ , el producto comprende 15,7% en peso de disulfuro de bis(silatranilpropilo), 29,7% en peso de trisulfuro de bis(silatranilpropilo), 32,7% en peso de tetrasulfuro de bis(silatranilpropilo) y 21,9% en peso de polisulfuro de bis(silatranilpropilo) que tiene un  $>$  cadena de azufre  $-S_4-$ . La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuro es 3,6 (tomándose el valor promedio de S1-S10).

### Ejemplo 6

Se mezclan 400 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266/2 en un aparato de destilación con 251,2 g de trietanolamina y 1,6 g de tetrabutóxido de titanio, a temperatura ambiente. El baño de aceite usado para calentar se calienta hasta 160°C, y el etanol producido se elimina por destilación a una presión de 40 a 600 mbares. La temperatura interna se eleva como función de la presión aplicada desde 118°C hasta 154°C. Después de 210 min. de tiempo de reacción a una temperatura  $>120^\circ\text{C}$  y cuando el proceso de destilación ha terminado, el producto parduzco se vierte bajo argón en un molde revestido, y solidifica. El producto obtenido es 422,2 g de un sólido parduzco quebradizo.

Según el análisis de RMN  $^1\text{H}$ , el producto comprende 4,6% en peso de monosulfuro de bis(silatranilpropilo), 93,8% en peso de disulfuro de bis(silatranilpropilo) y 1,5% en peso de trisulfuro de bis(silatranilpropilo). La longitud de cadena promedio determinada para la mezcla de polisulfuro es 1,97 (tomándose el valor promedio de S1-S10).

La DSC (calorimetría de barrido diferencial) sobre el material del Ejemplo 6 muestra un punto de fusión de 151 a 154°C (pico de la curva de fusión).

El contenido total de cloruro del material del Ejemplo 6 es  $<0,1\%$  en peso.

### Ejemplo 7: Mezclas de caucho

La especificación del mezclamiento usada para las mezclas de caucho se expone en la Tabla 1 a continuación. Aquí, la unidad phr es partes en peso, en base a 100 partes del caucho bruto usado. Los silanos se añaden en

cantidades equimolares, es decir, se usa una cantidad molar igual. El procedimiento general para la preparación de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en el libro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

Tabla 1

Sustancia	Mezcla 1 ref. [phr]	Mezcla 2 ref. [phr]	Mezcla 3 ref. [phr]	Mezcla 4 [phr]	Mezcla 5 [phr]	Mezcla 6 [phr]	Mezcla 7 [phr]	Mezcla 8 [phr]
<b>1ª etapa</b>								
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
Si 266	5,8	5,8	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 4	-	-	6	6	6	6	6	6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>2ª etapa</b>								
Lote de la Etapa 1								
<b>3ª etapa</b>								
Lote de la Etapa 2								
Vulkacit D	2	0,1	2	1	0,5	0,2	0,1	0
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

5 El polímero VSL 5025-1 es un copolímero de SBR polimerizado en disolución de Bayer AG, cuyo contenido de estireno es 25% en peso, y cuyo contenido de butadieno es 75% en peso. El copolímero comprende 37,5 phr de aceite, y su viscosidad de Mooney (ML 1+4/100°C) es 50.

10 El polímero Buna CB 24 es un cis-1,4-polibutadieno (tipo neodimio) de Bayer AG, que tiene un contenido de cis-1,4 de al menos 96% y una viscosidad de Mooney de 44 ± 5.

Ultrasil 7000 GR es una sílice fácilmente dispersable de Degussa AG, siendo su superficie específica de BET 170 m<sup>2</sup>/g.

15 El aceite aromático usado comprende Naftolen ZD de Chemetall, y Vulkanox 4020 es PPD de Bayer AG, y Protector G3108 es una cera antiozonante de Paramelt B.V. Vulkacit D (DPG) y Vulkacit CZ (CBS) son productos comercialmente disponibles de Bayer AG. Perkacit TBzTD (tetrasulfuro de tetrabenciltiuram) es un producto de Flexsys N.V.

Las mezclas de caucho se preparan en una mezcladora interna según la especificación de mezclamiento en la Tabla 2.

Tabla 2:

Etapa 1	
Ajustes	
Montaje del mezclamiento	Werner & Pfleiderer tipo E
Velocidad de rotación	70 min <sup>-1</sup>
Presión del pistón	5,5 bares
Capacidad	1,58 l
Nivel de llenado	0,56
Temp. de la cámara	80°C
Procedimiento de mezclamiento	
0 - 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 - 2 min	1/2 sílice, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, agente de acoplamiento
2 - 4 min	1/2 sílice, Vulkanox, Protektor
4 min	Purga
4 - 5 min	Mezclamiento
5 min	Airear
5 - 6 min	Mezclamiento y descarga
temp. del lote	150-160°C
almacenamiento	24 h a temperature ambiente
Etapa 2	
Ajustes	
Montaje del mezclamiento	Como en la etapa 1, excepto que:
Velocidad de rotación	80 min <sup>-1</sup>
Temp. de la cámara	80°C
Nivel de llenado	0,54
Procedimiento de mezclamiento	
0 - 2 min	Ruptura de lote de la etapa 1
2 - 5 min	Manténgase la temperature del lote a 155°C vía la variación en la velocidad de rotación
5 min	Descargar
temp. del lote	150-160°C
Almacenamiento	4 h a temperatura ambiente
Etapa 3	
Ajustes	
Montaje del mezclamiento	Como en la etapa 1, excepto que:
Velocidad de rotación	40 min <sup>-1</sup>
Nivel de llenado	0,52
Temp. de la cámara	50°C
Procedimiento de mezclamiento	
0 - 2 min	Lote de la etapa 2, acelerador, descargar y formar una lámina sobre rodillos mezcladores de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de la cámara 50°C)
2 min	Homogeneización: Cortar el material 5 veces hacia la izquierda y 5 veces hacia la derecha, y 6 veces con una línea de contacto ancha entre rodillos (6 mm) y 3 veces con una línea de contacto estrecha entre rodillos (3 mm) Despréndase la lámina molida.
Temp. del lote	< 110°C

La Tabla 3 reúne los métodos para el ensayo del caucho.

Tabla 3

Evaluación física	Estándar/condiciones
ML 1+4, 100°C, 2ª etapa, 3ª etapa	DIN 53523/3, ISO 667
Comportamiento de prevulcanización, 130°C tiempo de prevulcanización t <sub>5</sub> tiempo de prevulcanización t <sub>35</sub>	DIN 53523/4, ISO 667
Evaluación con el vulcámetro, 165°C Dmax-Dmin (dNm) t10% (min) y t90% (min) t80% - t20% (min)	DIN 53529/3, ISO6502
Ensayo de tracción del anillo, 23°C Resistencia a la tracción (MPa) Alargamiento en la rotura (%)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore A, 23°C (SH)	DIN 53 505
Ajuste de compresión	DIN 53 517, ISO 815

La Tabla 4 muestra los resultados del ensayo de vulcanizados.

Tabla 4

Mezcla No.		1	2	3	4	5	6	7	8
ML (1+4)	[ME]	66	66	62	63	64	64	65	66
t <sub>5</sub>	[min]	34,2	>60	12,2	18,9	25,1	29,8	33,2	33,5
t <sub>35</sub>	[min]	40,3	>60	16,2	23,7	30,4	35,6	39,5	40,3
Dmax-Dmin	[dNm]	14,6	14,7	16,8	16,4	16,1	16,1	15,7	15,6
t 10%	[min]	2,6	4,9	1,1	1,7	2,2	2,5	2,6	2,8
t 90%	[min]	7,1	21,2	5,1	5,0	6,1	6,9	7,3	7,6
t 80% - t 20%	[min]	2,2	8,3	2,0	1,6	1,9	2,1	2,3	2,3
Resistencia a la tracción	[MPa]	13,0	14,4	14,2	13,8	14,7	14	15,5	14
Alargamiento en la ruptura	[%]	350	410	360	360	390	380	410	390
Dureza Shore A	[SH]	60	59	63	62	63	62	62	62
Ajuste de compresión	[%]	7,6	12,1	6,9	7,3	7,5	8,5	8,2	9

5

El uso de combinaciones de aceleradores, acelerador primario más coacelerador, como en el presente ejemplo de sulfenamida (CBS) y guanidina (DPG), está muy generalizado en la tecnología del caucho. Las razones son, en primer lugar, los efectos sinérgicos con relación al grado de reticulación y velocidad de vulcanización (Bayer AG, Handbuch für die Gummiindustrie [Handbook for the rubber industry], 2ª edición, 1991, página 384), y en segundo lugar, las excelentes propiedades mecánicas de las mezclas de caucho que usan guanidinas como coacelerador (Werner Hofmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, 1967, página 181).

10

La vulcanización ideal, característica de una mezcla de caucho, es una curva rectangular (Bayer AG, Handbuch für die Gummiindustrie, 2ª edición, 1991, página 360-361). Esto significa, en primer lugar, que el tiempo de incubación se maximiza a fin de que la mezcla de caucho pueda fluir apropiadamente en el molde proporcionado. Este tiempo de incubación se puede caracterizar vía el tiempo t10%. En segundo lugar, la intención es minimizar el tiempo de reacción, a fin de asegurarse de que los tiempos del ciclo sean cortos. Este tipo de reacción se puede caracterizar vía el tiempo t80%-t20%. En resumen, la intención es por lo tanto maximizar t10% y minimizar t80%-t20%.

15

La Figura 1 muestra las curvas del vulcámetro para las mezclas 1, 2, 3 y 7.

20

Cuando se comparan las mezclas 1 y 2, está claro que cuando se usa una pequeña cantidad de DPG (mezcla 2) con el silano estándar, la curva del vulcámetro obtenida no es satisfactoria. Tras 30 min., el momento máximo no se ha logrado, y por lo tanto la vulcanización no se ha completado. En comparación con esto, la mezcla 1 logra la meseta necesaria después de tan poco tiempo como 15 min. La Tabla 4 numérica muestra la característica de vulcanización insatisfactoria de la mezcla 2 vía valores elevados de t90% y t80%-t20%. En comparación con esto, con el silano en la mezcla 7 y una pequeña cantidad de DPG, el comportamiento de vulcanización observado es equivalente al de la mezcla 1 de referencia. Los datos asociados en la tabla numérica para los valores de t10%, t90% y t80%-t20% son casi idénticos, y además, las dos curvas del vulcámetro están próximas entre sí. Igualmente, la mezcla 8, sin DPG en absoluto, muestra valores casi idénticos. Parece que cuando en las mezclas de caucho de la invención se usan silanos de la fórmula general I, contrariamente a la técnica anterior, la cantidad de coacelerador se puede reducir notablemente, o de hecho se puede omitir, asegurando a la vez no obstante que la característica de vulcanización es muy buena.

25

30

### Ejemplo 8: Mezclas de caucho

Las mezclas de caucho se prepararon con los compuestos del Ejemplo 5. Como en el ejemplo previo, la adición es equimolar. La Tabla 5 expone la especificación del mezclamiento. Las mezclas se preparan como se especifica en la Tabla 2, y se evalúan como se describe en la Tabla 3.

Tabla 5

Sustancia	Mezcla 9 Ref. [phr]	Mezcla 10 Ref. [phr]	Mezcla 11 Ref. [phr]	Mezcla 12 [phr]	Mezcla 13 [phr]	Mezcla 14 [phr]	Mezcla 15 [phr]	Mezcla 16 [phr]
<b>1ª etapa</b>								
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
Si 69	6,4	6,4	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 5	-	-	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>2ª etapa</b>								
Lote de la etapa 1								
<b>3ª etapa</b>								
Lote de la etapa 2								
Vulkacit D	2	0,1	2	1	0,5	0,2	0,1	0
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

5

La Tabla 6 y la Figura 2 muestran los resultados del vulcanizado.

Tabla 6

Mezcla No.		9	10	11	12	13	14	15	16
ML (1+4)	[MU]	72	73	77	77	79	79	79	85
t5	[min]	18,6	34,9	7,3	10,3	14,8	18,8	19,7	20,0
t35	[min]	24,6	44,3	10,3	14,4	19,9	24,1	25,4	26,0
Dmax-Dmin	[dNm]	15,8	15,8	16,0	15,7	15,3	15,7	15,4	15,1
t 10%	[min]	1,7	2,2	0,9	1,2	1,5	1,5	1,6	1,7
t 90%	[min]	6,0	12,6	3,1	3,8	4,7	5,0	5,2	5,4
t 80% - t 20%	[min]	2,1	4,9	1,1	1,3	1,6	1,7	1,8	1,8
Resistencia a la tracción	[MPa]	14,1	14,5	15,4	13,5	14,8	15	13,2	14,8
Alargamiento en la ruptura	[%]	350	397	365	348	383	377	354	387
Dureza Shore A	[SH]	60	60	64	63	62	64	63	62
Ajuste de compresión	[%]	8,2	11,2	7,8	7,7	8,1	8,9	9	8,6

10

Por analogía con el ejemplo del vulcanizado previo, se estudian aquí mezclas equivalentes con compuestos, pero con una longitud promedio de cadena de azufre notablemente mayor.

Nuevamente aquí, la gráfica y la tabla numérica indican los mismos hallazgos. Esto significa que la ventaja disponible de los silatranos es independiente de la longitud de la cadena de azufre de la cadena del polisulfuro.

**Ejemplo 9: Variación en la temperatura de descarga de mezclas de la amasadora**

15

La especificación del mezclamiento usada para las mezclas de caucho se expone en la Tabla 7 a continuación. Los silanos usados comprenden Ejemplo 6 (mezclas 17-22) y polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266/2, que se usó para su preparación (mezclas 23-26).

Tabla 7

Sustancia	Mezclas 17 - 22 [phr]	Mezclas 23 - 26 ref. [phr]
<b>1ª etapa</b>		
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80
Ejemplo 6	6	-
Si 266/2	-	5,8
ZnO	3	3
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1
<b>2ª etapa</b>		
Lote de la etapa 1		
<b>3ª etapa</b>		
Lote de la etapa 2		
Vulkacit D	0	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2
Azufre	2,1	2,1

5 Las mezclas se prepararon según la especificación de mezclamiento en la Tabla 2. Sin embargo, para las mezclas 17-22 se usan las diferentes condiciones de mezclamiento enumeradas a continuación en la Tabla 8, a fin de provocar las diferentes temperaturas de mezclamiento. Los parámetros del vulcanizado se estudian según los ensayos enunciados en la Tabla 3.

Tabla 8

Etapas	Unidad	Mezcla 17	Mezcla 18	Mezcla 19	Mezcla 20	Mezcla 21	Mezcla 22
Etapa 1							
Temperatura de la cámara	[°C]	70	70	80	80	90	90
Velocidad de rotación	[min <sup>-1</sup> ]	60	60	60	70	80	80
Temperatura de mezclamiento	[°C]	139	150	161	170	180	189
Etapa 2							
Temperatura de la cámara	[°C]	80	80	85	85	90	90
Velocidad de rotación	[min <sup>-1</sup> ]	70	70	80	80	90	100
Temperatura de mezclamiento	[°C]	139	150	161	170	180	189

La Tabla 9 muestra los resultados.

10

Tabla 9

Datos de mezcla bruta	Unidad	Mezcla 17	Mezcla 18	Mezcla 19	Mezcla 20	Mezcla 21	Mezcla 22
ML 1+4, 2ª etapa	[-]	77	72	68	69	69	74
ML 1+4, 3ª etapa	[-]	66	62	60	61	61	62
t5	[min]	32,8	39,1	46,0	44,9	44,5	43,9
t35	[min]	37,3	45,6	51,8	50,7	50,0	49,3
Dmax-Dmin	[dNm]	18,4	16,3	14,5	14,0	12,6	11,7
t10%	[min]	1,9	2,7	3,4	3,5	3,8	4,0
Datos del vulcanizado	Unidad	Mezcla 17	Mezcla 18	Mezcla 19	Mezcla 20	Mezcla 21	Mezcla 22
Resistencia a la tracción	[MPa]	14,3	14,7	13,8	13,1	13,4	12,5
Valor de esfuerzo al 100%	[MPa]	1,8	1,7	1,6	1,6	1,6	1,6
Valor de esfuerzo al 300%	[MPa]	8,6	8,6	8,5	8,7	9,3	9,5
Valor de esfuerzo al 300% / 100%	[-]	4,8	5,1	5,3	5,4	5,8	5,9
Alargamiento en la ruptura	[%]	410	410	400	380	375	350

Dureza Shore A	[SH]	65	64	60	59	57	57
Rebote de la bola a 60°C	[%]	60,6	61,9	63,7	63,7	65,1	63,7
Abrasión DIN	[mm <sup>3</sup> ]	94	87	91	87	87	86
E*, 0°C	[MPa]	22,3	17,2	15,8	15,0	12,9	13,1
tan δ, 60°C	[-]	0,126	0,120	0,118	0,118	0,114	0,118

5 Como se puede distinguir de los resultados en la Tabla 9, el procesamiento de las mezclas brutas mejora al elevar la temperatura de mezclado. Esto es distinguible a partir de la prevulcanización de Mooney mejorada de la mezcla con una temperatura elevada de mezclado (160°C-190°C), en comparación con las mezclas con baja temperatura de mezclado (140°C-150°C). El comportamiento de prevulcanización (t10%) también mejora de forma continua al elevar la temperatura de mezclado.

Esto es sorprendente, puesto que Si 266/2 muestra un comportamiento que es precisamente el opuesto a esto (Tabla 10). Las mezclas con la temperatura más elevada de mezclado tienen los valores de prevulcanización de Mooney y t10% más bajos.

10 Tabla 10

Datos de mezcla bruta	Unidad	Mezcla 23	Mezcla 24	Mezcla 25	Mezcla 26
Temperatura de mezclado etapa 1	[°C]	125	144	163	183
Temperatura de mezclado etapa 2	[°C]	125	147	165	176
t5	[min]	39,4	46,8	37,6	22,9
t35	[min]	44,3	54,9	43,8	25,5
Dmax-Dmin	[dNm]	20,7	17,7	14,8	13,8
t 10%	[min]	2,2	3,0	2,8	2,1

También es distinguible a partir de la Tabla 9 que, en el caso de las mezclas con los compuestos de organosilicio de la fórmula general I, algunos de los datos del vulcanizado mejoran al elevar la temperatura de mezclado. Entre estos están los módulos estáticos, el factor de refuerzo y el módulo dinámico E\* a 0°C.

#### 15 Ejemplo 10:

Se mezclan 350 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266 en un aparato de destilación a temperatura ambiente con 280 g de trisopropanolamina (Aldrich) y 2 g de NaOH. El etanol producido se elimina por destilación a 95-105°C y 40-600 mbares. Después de 350 min. de tiempo de reacción, y cuando la destilación está terminada, el producto oleoso viscoso se vierte bajo gas inerte en un matraz de PE enfriado. Se aíslan 405 g de un producto viscoso incoloro.

El análisis de RMN <sup>1</sup>H muestra que el producto comprende una mezcla de diastereómeros de la fórmula general



El análisis de RMN <sup>29</sup>Si muestra que el producto comprende 92% en moles de  $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si(CH_2)_3]_2[(CH_2)_3Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$ .

25 La RMN de Si muestra que >98% de todos los enlaces Si-OEt se han sustituido.

#### Ejemplo 11: Estudio del vulcanizado sobre el compuesto del Ejemplo 10

La especificación de mezclado usada para el estudio del vulcanizado se muestra en la Tabla 11. La especificación de mezclado para la preparación de las mezclas de caucho se expone en la Tabla 2. La Tabla 3 enumera los ensayos del vulcanizado. Las cantidades añadidas de los silanos usados son equimolares.

30

Tabla 11

Sustancia	Mezcla 27 ref. [phr]	Mezcla 28 ref. [phr]	Mezcla 29 ref. [phr]	Mezcla 30 [phr]	Mezcla 31 [phr]	Mezcla 32 [phr]	Mezcla 33 [phr]	Mezcla 34 [phr]
<b>1ª etapa</b>								
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
Si 266	5,8	5,8	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 10	-	-	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>2ª etapa</b>								
Lote de la etapa 1								
<b>3ª etapa</b>								
Lote de la etapa 2								
Vulkacit D	2	0,1	2	1	0,5	0,2	0,1	0
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

La Tabla 12 reúne los resultados.

Tabla 12

Mezcla No.		27	28	29	30	31	32	33	34
ML (1+4)	[ME]	68	69	60	61	63	65	62	63
t5	[min]	38,9	>60	12,9	19,5	27,4	32,8	40,0	38,2
t35	[min]	47,4	>60	16,5	24,2	32,4	38,8	45,8	43,3
Dmax-Dmin	[dNm]	16,2	16,8	14,5	14,7	15,3	15,4	15,4	15,5
t 10%	[min]	2,6	3,4	1,2	1,6	2,0	2,2	2,3	2,4
t 90%	[min]	7,9	18,2	3,7	4,4	5,3	6,5	7,2	7,1
t 80% - t 20%	[min]	2,6	7,9	1,3	1,4	1,6	2,0	2,3	2,2
Resistencia a la tracción	[MPa]	12,1	13,4	14,5	13,9	13,8	15,1	14,2	14,7
Alargamiento en la ruptura	[%]	340	395	445	440	435	460	475	465
Dureza Shore A	[SH]	61	63	60	62	61	61	61	62
Ajuste de compresión	[%]	9,3	14,8	9,7	10,4	11,2	12,2	12,7	12,4

5

Cuando se consideran los resultados en la Tabla 12, las ventajas de las mezclas de caucho de la invención aquí son nuevamente las mismas que aquellas en el Ejemplo 7. Nuevamente aquí, aunque la cantidad de coacelerador es pequeña, o de hecho cero, se logra una característica de vulcanización muy buena. Como se describió previamente, esto es distinguible en los elevados valores de t10%, combinado con valores bajos de t80%-t20%.

#### 10 Ejemplo 12: Mezclas de caucho con auxiliar del procesamiento adicional

En otro ejemplo, se alimentan 4 phr de un alcohol etoxilado (Lutensol TO 5 de BASF AG) en las mezclas de caucho de la invención como auxiliar del procesamiento. La Tabla 13 expone las especificaciones del mezclamiento. Las mezclas de caucho se preparan según la especificación de mezclamiento en la Tabla 2. El auxiliar del procesamiento Lutensol T 05 se añade aquí simultáneamente con el silano. Las mezclas se estudian según los ensayos expuestos en la Tabla 3. La Tabla 14 reúne los resultados.

15

Tabla 13

Sustancia	Mezcla 35 ref. [phr]	Mezcla 36 ref. [phr]	Mezcla 37 ref. [phr]	Mezcla 38 [phr]
<b>1ª etapa</b>				
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80
Si 266	5,8	5,8	-	-
Ejemplo 10	-	-	6,6	6,6
Lutensol T 05	4	4	4	4
ZnO	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1	1
<b>2ª etapa</b>				
Lote de la etapa 1				
<b>3ª etapa</b>				
Lote de la etapa 2				
Vulkacit D	2	0,1	2	0,1
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre	2,1	2,1	2,1	2,1

Tabla 14

Mezcla No.		35	36	37	38
ML (1+4)	[MU]	59	59	55	58
t5	[min]	32,7	>60	11,5	33,2
t35	[min]	38,9	>60	14,6	39,0
Dmax-Dmin	[dNm]	15,1	15,3	13,8	15,1
t 10%	[min]	2,5	4,7	1,1	2,0
t 90%	[min]	7,3	15,4	3,5	6,5
t 80% - t 20%	[min]	2,3	5,2	1,2	2,0
Resistencia a la tracción	[MPa]	11,8	12,7	13,1	14,4
Alargamiento en la ruptura	[%]	350	395	475	520
Dureza Shore A	[SH]	59	60	58	60
Ajuste de compresión	[%]	9,3	11,4	10,9	12,8

- 5 Si se hacen las siguientes comparaciones entre las mezclas: 27 con 35, 28 con 36, 29 con 37, y 33 con 38, es distinguible que el auxiliar del procesamiento reduce significativamente la viscosidad de Mooney, y mejora así el procesamiento de la mezcla bruta. Se retienen las ventajas de la mezcla 38 de la invención.

**Ejemplo 13:**

- 10 Se mezclan 512 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266 en un aparato con matraz y condensador de reflujo bajo gas inerte a temperatura ambiente con 319,2 g de trietanolamina (BASF AG), 700 g de etanol y 4 g de NaOH. La mezcla se calienta hasta 78°C durante 360 min. Entonces se añaden otros 700 g de etanol a 50°C, y la mezcla se enfría hasta la temperatura ambiente y se agita durante 16 h.

El producto incoloro precipitado se elimina por filtración, se lava con etanol frío, y se seca a 60-100°C y 5-10 mbares. Se aíslan 502 g de producto (M = 501,6 g/mol; 94% de teoría).

- 15 La RMN de Si muestra que >98% de todos los enlaces Si-OEt se han sustituido. El análisis de RMN <sup>1</sup>H muestra que el producto comprende >91% en moles del compuesto [N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]. El intervalo de fusión del producto aislado es 142-148°C.

**Ejemplo 14:**

- 20 Se mezclan 256 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266 en un aparato con matraz y condensador de reflujo bajo gas inerte a temperatura ambiente con 159,5 g de trietanolamina (BASF AG), 700 g de etanol y 3 g de NaOH. La mezcla se agita durante 360 min.

El producto incoloro precipitado se elimina por filtración, se lava con 300 g de etanol frío, y se seca a 60-100°C y 5-10 mbares. Se aíslan 215 g de producto (80,2% teórico). La RMN de Si muestra que >97% de todos los enlaces Si-OEt se han sustituido. El análisis de RMN <sup>29</sup>Si muestra que el producto comprende >90% en moles del compuesto  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}]$ .

5 Se obtiene más producto (51 g) a partir del licor madre y del etanol de lavado, vía secado.

**Ejemplo 15:**

10 Se mezclan 256 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266 en un aparato con matraz y condensador de reflujo bajo gas inerte a temperatura ambiente con 159,5 g de trietanolamina (BASF AG), 700 g de etanol y 3 g de NaOH finamente dividido. La mezcla se agita a 35°C durante 240 min. La mezcla se agita entonces durante 60 min. a 0-5°C.

El producto incoloro precipitado se elimina por filtración, y se seca a 70-105°C y 5-10 mbares. Se aíslan 229 g de producto (86% teórico). La RMN de Si muestra que >97% de todos los enlaces Si-OEt se han sustituido. El análisis de RMN <sup>29</sup>Si muestra que el producto comprende >89% en moles del compuesto  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}]$ .

15 Se obtiene más producto (33 g) a partir del licor madre, vía secado.

**Ejemplo 16:**

Se mezclan 256 g de polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266 en un aparato con matraz y condensador de reflujo bajo gas inerte a temperatura ambiente con 159,5 g de trietanolamina (BASF AG), 700 g de etanol y 6 g de NaOH en polvo. La mezcla se agita a 35°C durante 120 min.

20 El producto incoloro precipitado se elimina por filtración a temperatura ambiente, se lava con etanol y se seca a 65-100°C y 5-10 mbares. Se aíslan 204 g de producto (77% teórico). La RMN de Si muestra que >98% de todos los enlaces Si-OEt se han sustituido. El intervalo de fusión del producto aislado es 142-147°C. El análisis de RMN <sup>1</sup>H muestra que el producto comprende >91% en moles del compuesto  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}]$ .

25 Se obtiene más producto (64 g) a partir del licor madre y del etanol de lavado, vía secado.

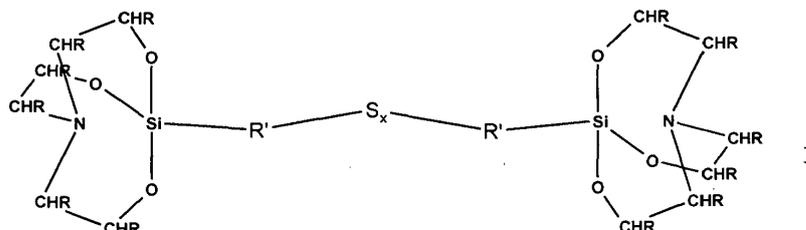
REIVINDICACIONES

1. Mezclas de caucho, que comprenden

(a) al menos un caucho,

(b) una carga,

5 (c) un compuesto de organosilicio de la fórmula general I,



en la que R es idéntico o diferente, y es H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> cíclico, de cadena lineal o ramificado, un grupo carboxi (-COOH), un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo aralquilo sustituido o no sustituido,

10 R<sup>1</sup> es idéntico o diferente, y es un grupo hidrocarbonado divalente ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

x es una longitud de cadena promedio de 1 a 10,

(d) de 0,3 a 5% en peso de acelerador de caucho, basado en el caucho usado, seleccionado del grupo de los tiazoles, sulfenamidas, tiurams, tioureas, tiocarbonatos y ditiocarbamatos, y

15 (e) una cantidad de 0,1% a igual o menos de 1,5% en peso, basado en el caucho usado, de coacelerador, seleccionado del grupo de las guanidinas y aldehidaminas.

2. Mezclas de caucho según la reivindicación 1, caracterizadas por que comprenden un auxiliar del caucho.

3. Mezclas de caucho según la reivindicación 2, caracterizadas por que el auxiliar del caucho es polietilenglicol o/y polipropilenglicol o/y polibutilenglicol con masas molares de 50 a 50000 g/mol, y/o polietilenglicol terminado en hidrocarburo Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y1</sub>-H y/o Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y1</sub>-Alk, y/o polipropilenglicol terminado en hidrocarburo Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>y1</sub>-H y/o Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>y1</sub>-Alk, y/o polibutilenglicol terminado en hidrocarburo Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y1</sub>-H, y/o Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y1</sub>-H y/o Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y1</sub>-Alk y/o Alk-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y1</sub>-Alk,

25 en el que el promedio de y<sup>1</sup> es de 2 a 25, y Alk es un hidrocarburo ramificado o no ramificado, no sustituido o sustituido, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 35 átomos de carbono, o es neopentilglicol HO-CH<sub>2</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, pentaeritritol C(CH<sub>2</sub>-OH)<sub>4</sub> o trimetilolpropano CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>-OH)<sub>3</sub> eterificado con polietilenglicol, eterificado con polipropilenglicol, eterificado con polibutilenglicol, o eterificado con una mezcla de los mismos, en el que el número de unidades que se repiten de polióxido de alquileo es de 2 a 100.

30 4. Procedimiento para la preparación de mezclas de caucho según la reivindicación 1, caracterizado por que se mezclan

(a) al menos un caucho,

(b) una carga,

(c) un compuesto de organosilicio de la fórmula general I,

35 (d) de 0,3 a 5% en peso de acelerador de caucho, basado en el caucho usado, seleccionado del grupo de los tiazoles, sulfenamidas, tiurams, tioureas, tiocarbonatos y ditiocarbamatos, y

(e) una cantidad de 0,1% a igual o menos de 1,5% en peso, basado en el caucho usado, de coacelerador, seleccionado del grupo de las guanidinas y aldehidaminas.

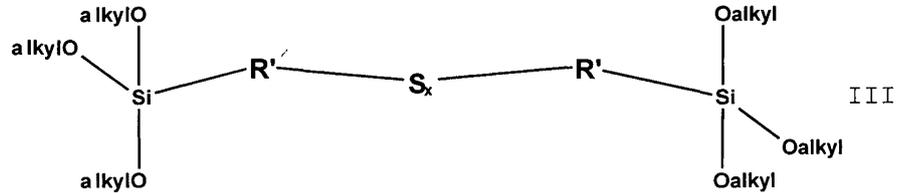
5. Procedimiento para la preparación de mezclas de caucho según la reivindicación 4, caracterizado por que el mezclamiento tiene lugar a temperaturas de 90 a 230°C.

40 6. Uso de mezclas de caucho según la reivindicación 1, para la producción de moldes.

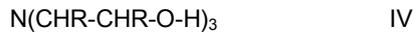
7. Uso de mezclas de caucho según la reivindicación 1 para la producción de neumáticos, incluyendo neumáticos,

bandas de rodadura de neumáticos, fundas de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, cubiertas de cilindros, suelas de zapato, anillas sellantes y elementos de amortiguación.

- 5 8. Procedimiento para la preparación de mezclas de caucho según la reivindicación 4, caracterizado por que el compuesto de organosilicio de fórmula general I se prepara haciendo reaccionar compuestos de organosilicio de la fórmula general III



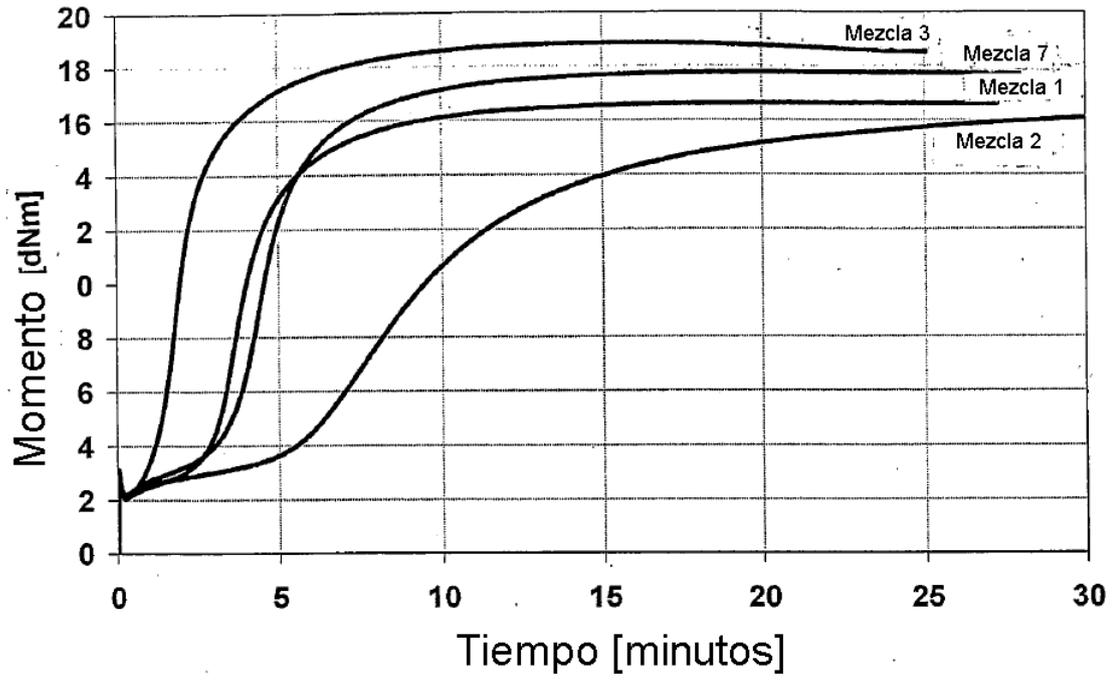
en la que R' es como se define anteriormente, y alquilo es idéntico o diferente, y es un radical hidrocarbonado de C1-C8 monovalente, con compuestos de la fórmula general IV



- 10 en la que R es como se define anteriormente, con eliminación de alquil-OH, y eliminando el alquil-OH de la mezcla de reacción y usando alcóxidos de titanio como catalizador.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que, para compuestos de organosilicio de la fórmula general I, en la que R es H, R' es (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), x es de 1,5 a 2,8, se usa un Alquil-OH como disolvente.

Figura 1



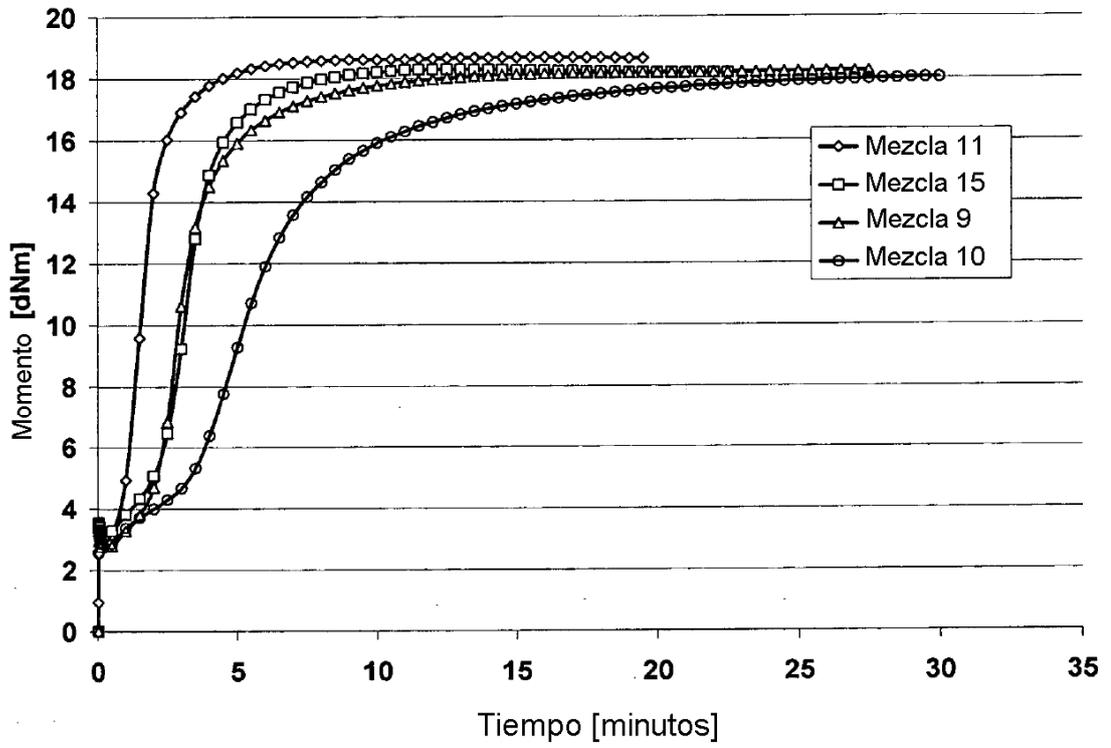


Figura 2