

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 050**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/18** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08K 5/548** (2006.01)

**C08L 21/02** (2006.01)

**C08L 9/00** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2018** E **18206629 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** EP **3489246**

54 Título: **Mezclas de silanos y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**28.11.2017 DE 102017221282**

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

**05.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RÖBEN, CAREN;  
MOSER, RALPH;  
KÖPFER, ALEXANDER;  
ROSENSTINGL, SEBASTIAN;  
MAYER, STEFANIE;  
HASSE, ANDRE y  
FORSTER, FRANK**

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 2 785 050 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**

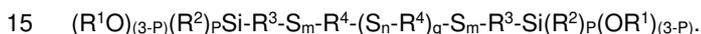
Mezclas de silanos y procedimiento para su producción

5 La invención se refiere a mezclas de silanos y a un procedimiento para su producción.

Por los documentos EP 0670347 y EP 0753549 se conocen mezclas de caucho, que contienen al menos un reticulante, una carga, dado el caso agentes auxiliares de caucho adicionales así como al menos un aditivo de refuerzo de fórmula



Además, por el documento EP 1375504 se conocen silanos de fórmula



Por el documento WO 2005/059022 se conocen mezclas de caucho, que contienen un silano de fórmula



Además se conocen mezclas de caucho, que contienen un silano bifuncional y un silano adicional de fórmula (Y)G(Z) (documento WO 2012/092062) y mezclas de caucho, que contienen polisulfuro de bistrictoxisililpropilo y monosulfuro de bistrictoxisililpropilo (documento EP1085045).

25 Por el documento EP 1928949 se conoce una mezcla de caucho, que contiene los silanos  $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$  y/o  $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_{10}-X-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$  y  $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_m-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ .

30 Además se conocen mezclas de silanos, que contienen silanos de fórmula  $R^1R^2R^3Si-X^1-S_x-X^2-SiR^1R^2R^3$  y silanos de fórmula  $R^4R^5R^6Si-X^3-(-S_y-Y)_m-S_y-X^4-SiR^7R^8R^9$  por el documento EP 2557116.

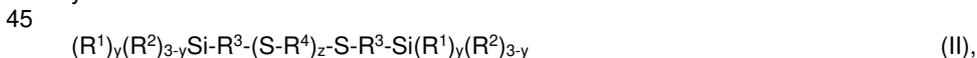
Por el documento JP 2012111838 se conocen mezclas de caucho, que contienen silanos de fórmula  $(R^1O)_3Si-(CH_2)_n-S-Y-S-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ . No se dan a conocer mezclas de silanos.

35 El objetivo de la presente invención es poner a disposición mezclas de silanos, que con respecto a los silanos conocidos por el estado de la técnica presenten un comportamiento de procesamiento mejorado y una viscosidad mejorada, mayores rendimientos de reticulación, un mayor refuerzo y una resistencia a la rodadura mejorada en mezclas de caucho.

40 El objeto de la invención es una mezcla de silanos, que contiene un silano de fórmula I



y un silano de fórmula II



50 en las que  $R^1$  son iguales o diferentes y son grupos alcoxi C1-C10, preferiblemente grupos metoxi o etoxi, grupos fenoxi, grupos cicloalcoxi C4-C10 o grupos alquil poliéter  $-O-(R^5-O)_r-R^6$ , siendo  $R^5$  iguales o diferentes y siendo un grupo hidrocarbonado C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente, preferiblemente  $-CH_2-CH_2-$ , siendo  $r$  un número entero de desde 1 hasta 30, preferiblemente de 3 a 10, y  $R^6$  grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo no sustituidos o sustituidos, ramificados o no ramificados monovalentes, preferiblemente grupo alquilo  $C_{13}H_{27}$ ,

55  $R^2$  son iguales o diferentes y son grupos arilo C6-C20, preferiblemente fenilo, grupos alquilo C1-C10, preferiblemente metilo o etilo, grupo alqueno C2-C20, grupo aralquilo C7-C20 o halógeno, preferiblemente Cl,

60  $R^3$  son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbonado C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente, preferiblemente C1-C20, de manera especialmente preferible C1-C10, de manera muy especialmente preferible C2-C7, de manera particularmente preferible  $CH_2CH_2$  y  $CH_2CH_2CH_2$ ,

65  $R^4$  son iguales o diferentes y un grupo hidrocarbonado C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente, preferiblemente C1-C20, de manera especialmente preferible C1-C10, de manera muy especialmente preferible C2-C7, de manera particularmente preferible  $(CH_2)_6$ ,



(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

5 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

10 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

15 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>.

De manera particularmente preferible, el silano de fórmula I es

(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>.

20 Los silanos de fórmula II pueden ser preferiblemente:

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

25 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

30 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

35 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

40 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

45 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

De manera particularmente preferible, el silano de fórmula II es

(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>.

50 Se prefiere de manera muy especial una mezcla de silanos a partir de (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S)<sub>n</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub> y (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, siendo n iguales y siendo 0 o 1.

Se prefiere excepcionalmente una mezcla de silanos a partir de (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub> y (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>.

55 Un objeto adicional de la invención es un primer procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, que se caracteriza porque se mezcla el silano de fórmula I

(R<sup>1</sup>)<sub>y</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-y</sub>Si-R<sup>3</sup>-(S-R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>-S<sub>x</sub>-(R<sup>4</sup>-S)<sub>n</sub>-R<sup>3</sup>-Si(R<sup>1</sup>)<sub>y</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-y</sub> (I),

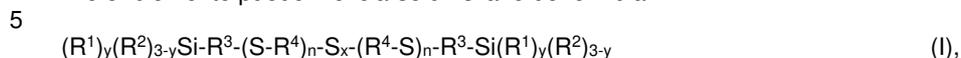
60 y un silano de fórmula II

(R<sup>1</sup>)<sub>y</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-y</sub>Si-R<sup>3</sup>-(S-R<sup>4</sup>)<sub>z</sub>-S-R<sup>3</sup>-Si(R<sup>1</sup>)<sub>y</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-y</sub> (II),

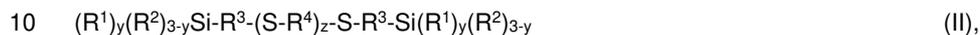
65 teniendo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n, x, y y z el significado mencionado anteriormente,

en una relación molar de 19:81 - 81:19, preferiblemente 20:80 - 75:25, de manera especialmente preferible 20:80-70:30, de manera muy especialmente preferible 20:80 - 65:35.

Preferiblemente puede mezclarse un silano de fórmula I



y un silano de fórmula II



teniendo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $x$  e  $y$  el significado mencionado anteriormente y siendo  $n$  iguales y siendo  $0$  o  $1$  y  $z = 1$ .

15 El procedimiento según la invención puede realizarse con exclusión de aire. El procedimiento según la invención puede realizarse bajo atmósfera de gas protector, por ejemplo, bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

20 El procedimiento según la invención puede realizarse a presión normal, presión aumentada o presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento según la invención puede realizarse a presión normal.

25 Presión aumentada puede ser una presión de desde 1,1 bar hasta 100 bar, preferiblemente desde 1,1 bar hasta 50 bar, de manera especialmente preferible desde 1,1 bar hasta 10 bar y de manera muy especialmente preferible desde 1,1 hasta 5 bar. Presión reducida puede ser una presión de desde 1 mbar hasta 1000 mbar, preferiblemente de 250 mbar a 1000 mbar, de manera especialmente preferible de 500 mbar a 1000 mbar.

El procedimiento según la invención puede realizarse a entre 20°C y 100°C, preferiblemente entre 20°C y 50°C, de manera especialmente preferible entre 20°C y 30°C.

30 El procedimiento según la invención puede realizarse en un disolvente, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, dietil éter, metil-terc-butil éter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o éster metílico de ácido acético o una mezcla de los disolventes mencionados anteriormente. El procedimiento según la invención puede realizarse preferiblemente sin disolvente.

35 Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , que se caracteriza porque

en una primera etapa se hace reaccionar un mercaptosilano de fórmula III



con un compuesto de halógeno de fórmula IV



en las que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados mencionados anteriormente y  $Hal$  es igual a  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  o  $I$ , preferiblemente  $Cl$ ,

50 en una relación molar de fórmula (III) con respecto a fórmula (IV) de 34:66 - 64:36

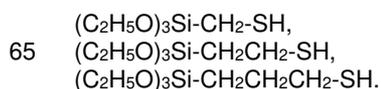
y en una segunda etapa se hace reaccionar el producto de la primera etapa de procedimiento con polisulfuro de sodio de fórmula (V)



en la que  $x$  tiene el significado mencionado anteriormente.

60 La reacción en la primera etapa puede tener lugar con la adición de una base. La base puede hacerse reaccionar con el mercaptosilano de fórmula (III) y a continuación con el compuesto de halógeno de fórmula (IV).

Los mercaptosilanos de fórmula III pueden ser preferiblemente:



Los compuestos de halógeno de fórmula IV pueden ser preferiblemente:

- 5 Cl-CH<sub>2</sub>-Cl,  
 Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 10 Cl-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>-Cl o,  
 Cl-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>-Cl

De manera particularmente preferible, el mercaptosilano de fórmula III puede ser

- 15 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SH

el compuesto de halógeno de fórmula IV puede ser

- 20 Cl-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Cl

y el polisulfuro de sodio de fórmula V puede ser

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

- 25 En el procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, la primera y la segunda etapa de procedimiento pueden tener lugar en un recipiente de reacción mediante la adición de todos los eductos.

- 30 En la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, el compuesto de halógeno de fórmula IV puede dosificarse al mercaptosilano de fórmula III.

En la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, el mercaptosilano de fórmula III puede dosificarse preferiblemente al compuesto de halógeno de fórmula IV.

- 35 La reacción en la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, puede realizarse con exclusión de aire.

- 40 La reacción en la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, puede realizarse bajo atmósfera de gas protector, por ejemplo, bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

- 45 La primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, puede realizarse a presión normal, presión aumentada o presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento según la invención puede realizarse a presión normal. Presión aumentada puede ser una presión de desde 1,1 bar hasta 100 bar, preferiblemente desde 1,1 bar hasta 50 bar, de manera especialmente preferible desde 1,1 bar hasta 10 bar y de manera muy especialmente preferible desde 1,1 hasta 5 bar. Presión reducida puede ser una presión de desde 1 mbar hasta 1000 mbar, preferiblemente de 250 mbar a 1000 mbar, de manera especialmente preferible de 500 mbar a 1000 mbar.

- 50 La primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, puede realizarse a entre 0°C y 150°C, preferiblemente entre 30°C y 100°C, de manera especialmente preferible entre 60°C y 80°C.

- 55 La reacción en la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, puede realizarse sin disolvente o en un disolvente, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, dietil éter, metil-terc-butil éter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina, acetato de etilo o una mezcla de los disolventes mencionados anteriormente. El disolvente puede ser preferiblemente diclorometano, etanol, metil-terc-butil éter, tolueno, acetato de etilo, pentano, hexano o una mezcla de los disolventes mencionados anteriormente.

- 60 La reacción en la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, puede realizarse sin disolvente orgánico. El disolvente puede ser agua.

65

El producto de reacción de la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede liberarse de subproductos sólidos a continuación mediante filtración.

5 El disolvente en la primera etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede a continuación eliminarse, preferiblemente eliminarse por destilación.

La reacción en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede realizarse con exclusión de aire.

10 La reacción en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede realizarse bajo atmósfera de gas protector, por ejemplo, bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

15 La segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede realizarse a presión normal, presión aumentada o presión reducida. Preferiblemente, el procedimiento según la invención puede realizarse a presión normal. Presión aumentada puede ser una presión de desde 1,1 hasta 100 bar, preferiblemente desde 1,1 bar hasta 50 bar, de manera especialmente preferible desde 1,1 bar hasta 10 bar y de manera muy especialmente preferible desde 1,1 hasta 5 bar. Presión reducida puede ser una presión de desde 1 mbar hasta 1000 mbar, preferiblemente de 250 mbar a 1000 mbar, de manera especialmente preferible de 500 mbar a 1000 mbar.

20 La segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede realizarse a entre 20°C y 150°C, preferiblemente entre 40°C y 100°C, de manera especialmente preferible entre 60°C y 90°C.

25 La reacción en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede realizarse sin disolvente o en un disolvente, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, dietil éter, metil-terc-butil éter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o acetato de etilo. El disolvente puede ser preferiblemente etanol.

30 La reacción en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede realizarse sin disolvente orgánico. El disolvente puede ser agua.

35 El producto de reacción en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede filtrarse y la torta de filtración lavarse con un disolvente orgánico. Preferiblemente puede lavarse con un alcohol, de manera especialmente preferible etanol, o un alcano, de manera especialmente preferible hexano.

40 El disolvente en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede a continuación eliminarse, preferiblemente eliminarse por destilación. El producto de reacción en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo  $n = 1$  y  $z = 1$ , puede secarse tras la filtración y la eliminación del disolvente. El secado puede tener lugar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferiblemente de 25°C - 50°C. El secado puede tener lugar a baja presión de 1 - 500 mbar.

45 La mezcla de silanos según la invención puede usarse como agente de adhesión entre materiales inorgánicos, por ejemplo, bolas de vidrio, esferas de vidrio, superficies de vidrio, fibras de vidrio o cargas oxídicas, preferiblemente ácidos silícicos tales como ácidos silícicos precipitados y ácidos silícicos pirogénicos, y polímeros orgánicos, por ejemplo, materiales duroplásticos, materiales termoplásticos o elastómeros, o como agente de reticulación y agente de modificación superficial para superficies oxídicas.

50 La mezcla de silanos según la invención puede usarse como reactivo de acoplamiento en mezclas de caucho con cargas, por ejemplo, superficies de rodadura de neumáticos, artículos de goma técnicos o suelas de zapato.

55 Ventajas de las mezclas de silanos según la invención son un comportamiento de procesamiento mejorado, una viscosidad mejorada, mayores rendimientos de reticulación, un mayor refuerzo y una resistencia a la rodadura mejorada en mezclas de caucho.

## 60 Ejemplos

Método de RMN: Las relaciones molares y los porcentajes de masa indicados en los ejemplos como resultados de análisis proceden de mediciones de <sup>13</sup>C-RMN con las siguientes características: 100,6 MHz, 1000 barridos, disolvente CDCl<sub>3</sub>, patrón interno para la calibración: tetrametilsilano, agente auxiliar de relajación Cr(acac)<sub>3</sub>, para la

determinación del porcentaje en masa en el producto se añadió una cantidad definida de dimetilsulfona como patrón interno y a partir de las relaciones molares de los productos se calculó a este respecto el porcentaje en masa.

Ejemplo comparativo 1: Disulfuro de 6-bis(tiopropiltrióxosililhexilo)

5 Se produjo disulfuro de 6-bis(tiopropiltrióxosililhexilo) según el ejemplo de síntesis 1 y el ejemplo 1 del documento EP 1375504.

Con respecto al ejemplo de síntesis 1 del documento EP 1375504 no se destiló el producto intermedio.

10 Analítica: (rendimiento del 88%, relación molar: silano de fórmula I: 94% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 6% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ , % en peso: silano de fórmula I: 95% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 5% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ )

15 Ejemplo comparativo 2: 1,6-Bis(tiopropiltrióxosilil)hexano

20 A mercaptopropiltrióxosilano (62,0 g; 0,260 mol; 2,10 eq.) se le dosificó etanolato de sodio (21% en EtOH; 82,3 g; 0,254 mol; 2,05 eq.) de tal manera que la temperatura de reacción no superase los 35°C. Tras la adición completa se calentó durante 2 h a reflujo. Entonces se añadió la mezcla de reacción a 1,6-diclorohexano (19,2 g; 0,124 mol; 1,00 eq.) a lo largo de 1,5 h a 80°C. Tras la adición completa se calentó durante 3 h a reflujo y a continuación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se eliminaron por filtración las sales precipitadas y se liberó de disolvente el producto a presión reducida. Se obtuvo el producto (rendimiento: 88%, pureza: >99% en  $^{13}\text{C}$ -RMN) como líquido transparente.

25 Ejemplo comparativo 3: Disulfuro de bis(trióxosililpropilo) de la empresa Evonik Industries AG.

Ejemplo comparativo 4: Sulfuro de bis(trióxosililpropilo).

30 A una disolución de cloropropiltrióxosilano (361 g; 1,5 mol; 1,92 eq.) en etanol (360 ml) se le añadió  $\text{Na}_2\text{S}$  (61,5 g; 0,78 mol; 1,00 eq.) en porciones de tal manera que no se superasen los 60°C. Tras la adición completa se calentó durante 3 h a reflujo antes de dejar enfriar hasta temperatura ambiente. El producto de reacción se liberó de las sales precipitadas mediante filtración. Mediante una purificación destilativa (0,04 mbar; 110°C) pudo obtenerse el producto (rendimiento: 73%, pureza: >99% en  $^{13}\text{C}$ -RMN) como líquido transparente.

35 Ejemplo comparativo 5:

40 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50  $\mu\text{m}$ ) se pesaron y se mezclaron 4,3 partes en peso del ejemplo comparativo 3 con 2,6 partes en peso del ejemplo comparativo 4. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 60% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 40% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ejemplo comparativo 6:

45 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50  $\mu\text{m}$ ) se pesaron y se mezclaron 2,9 partes en peso del ejemplo comparativo 3 con 3,8 partes en peso del ejemplo comparativo 4. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 40% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 60% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

50 Ejemplo comparativo 7:

55 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50  $\mu\text{m}$ ) se pesaron y se mezclaron 1,4 partes en peso del ejemplo comparativo 3 con 5,1 partes en peso del ejemplo comparativo 4. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 20% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 80% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ejemplo 1:

60 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50  $\mu\text{m}$ ) se pesaron y se mezclaron 47,2 g del ejemplo comparativo 1 con 9,2 g del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 75% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 25% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ejemplo 2:

65

En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50  $\mu\text{m}$ ) se pesaron y se mezclaron 46,8 g del ejemplo comparativo 1 con 24,3 g del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 57% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 43% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

5

Ejemplo 3:

En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50  $\mu\text{m}$ ) se pesaron y se mezclaron 45,6 g del ejemplo comparativo 1 con 36,0 g del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 47% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 53% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

10

Ejemplo 4:

Se dosificó NaOEt (21% en EtOH; 1562 g; 4,820 mol) a lo largo de 1 h a mercaptopropiltriétoxissilano (1233 g; 5,170 mol) mientras se agitaba a temperatura ambiente. Tras la adición completa se calentó la mezcla de reacción durante 2 h a reflujo y a continuación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El producto intermedio generado se dosificó a lo largo de 30 min a 1,6-diclorohexano calentado hasta 80°C (801,7 g; 5,170 mol). Tras la adición completa se calentó la mezcla de reacción durante 3 h a reflujo antes de dejarla enfriar hasta temperatura ambiente.

15

20

Se filtró la mezcla de reacción y se lavó la torta de filtración con EtOH. Se eliminaron a presión reducida los componentes volátiles y se obtuvo el producto intermedio 1-cloro-6-tiopropiltriétoxissililhexano (rendimiento: 88%, relación molar: 66% de 1-cloro-6-tiopropiltriétoxissililhexano, 34% de bis(tiopropiltriétoxissilil)hexano; % en peso: 56% en peso de 1-cloro-6-tiopropiltriétoxissililhexano, 44% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriétoxissilil)hexano).

25

Ejemplo 5:

Se calentó una disolución de NaSH (40% en agua; 46,01 g; 0,3283 mol; 1,044 eq.) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (38,44 g; 0,3627 mol; 1,153 eq.) en agua (123,2 g; 6,837 mol; 21,74 eq.) con agitación hasta 80°C. Se añadió azufre (9,940 g; 0,3101 mol; 0,9859 eq.) y se agitó la mezcla durante 45 min. Se añadieron bromuro de tetrabutilfosfonio (50% en agua; 2,560 g; 3,774 mmol; 0,012 eq.) y el producto intermedio 1-cloro-6-tiopropiltriétoxissililhexano del ejemplo 4 (224,6 g; 0,6290 mol; 2,000 eq.) a lo largo de 30 min y entonces se agitó durante 5 h a 75-80°C. Se separó la fase orgánica y se liberó de componentes volátiles a presión reducida. Se obtuvo disulfuro de 6-bis(tiopropiltriétoxissilil)hexano (rendimiento: 97%, relación molar: silano de fórmula I: 64% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 36% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ , % en peso: silano de fórmula I: 69% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 31% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  como líquido transparente.

30

35

Ejemplo 6:

Se dosificó  $\text{H}_2\text{S}$  (27,179 g; 0,798 mol; 1,40 eq.) a 60°C a NaOEt (aproximadamente 21% en EtOH; producido a partir de sodio (27,50 g; 1,196 mol; 2,10 eq.) y EtOH (425 g) a lo largo de 20 min. Tras la adición y un tiempo de reacción de 30 minutos se añadió azufre (20,07 g; 0,627 mol; 1,10 eq.). Tras 20 min se dosificó 1-cloro-6-tiopropiltriétoxissililhexano del ejemplo 4 (61% de pureza; 600 g, 1,139 mol, 2,00 eq.). A continuación se ajustó la temperatura de reacción a 80°C y se agitó hasta la conversión completa. Tras haber tenido lugar la reacción se separaron mediante filtración los sólidos generados y se liberó del disolvente el producto a presión reducida. Se obtuvo disulfuro de bis(tiopropiltriétoxissilil)hexano (rendimiento: 98%, relación molar: silano de fórmula I: 64% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 36% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ , % en peso: silano de fórmula I: 69% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 31% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  como líquido transparente.

40

45

50

Ejemplo 7:

Se disolvió 1-cloro-6-tiopropiltriétoxissililhexano del ejemplo 4 (61% de pureza; 600,0 g; 1,139 mol; 2,00 eq.) en EtOH (600 g). Después se añadió polisulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_{3,79}$ ; 20,02 g; 0,120 mol; 0,21 eq.) como sólido, se calentó la mezcla de reacción hasta 60°C y se mantuvo durante 30-60 minutos. Ahora tiene lugar a 60°C la primera de en total ocho dosificaciones de  $\text{Na}_2\text{S}$  restantes tuvieron lugar a reflujo y con una separación de en cada caso 10 minutos. Tras la última dosificación de  $\text{Na}_2\text{S}$  se calentó todavía durante dos horas a reflujo y entonces se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se filtró la mezcla de reacción. Se liberó de componentes volátiles el filtrado a presión reducida y se filtró de nuevo. Se obtuvo el producto (95%, relación molar: silano de fórmula I: 64% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 36% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ , % en peso: silano de fórmula I: 69% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 31% en peso de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  como líquido transparente.

55

60

65

Ejemplo 8:

5 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50 µm) se pesaron y se mezclaron 7,2 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 3,4 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 59% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 41% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ejemplo 9:

10 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50 µm) se pesaron y se mezclaron 7,2 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 4,6 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 52% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 48% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

15 Ejemplo 10:

20 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50 µm) se pesaron y se mezclaron 7,5 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 4,0 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 56% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 44% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ejemplo 11:

25 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50 µm) se pesaron y se mezclaron 5,5 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 6,5 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 38% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 62% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

30 Ejemplo 12:

35 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50 µm) se pesaron y se mezclaron 3,0 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 9,5 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 19% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 81% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ejemplo 13:

40 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50 µm) se pesaron y se mezclaron 4,3 partes en peso del ejemplo comparativo 3 con 3,4 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 60% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 40% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ejemplo 14:

45 En una bolsa plana de PE de la empresa Kaiser und Kraft (grosor de lámina: 50 µm) se pesaron y se mezclaron 2,9 partes en peso del ejemplo comparativo 3 con 5,1 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: 40% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y silano de fórmula II: 60% de  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

50 Ejemplo 15: Investigaciones técnicas de goma

55 La formulación usada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente tabla 1. A este respecto, la unidad phr significa partes en peso, con respecto a 100 partes del caucho bruto utilizado. Las mezclas 1-4 contienen todas la misma cantidad en phr de silano de fórmula I  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y una cantidad creciente de silano de fórmula II  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Tabla 1:

	Mezcla 1 / phr	Mezcla 2 / phr inv.	Mezcla 3 / phr inv.	Mezcla 4 / phr inv.	Mezcla 5 / phr
<b>1ª fase</b>					
NR SMR 10 <sup>a)</sup>	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Alto cis-BR <sup>b)</sup>	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0
S-SBR <sup>c)</sup>	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0

ES 2 785 050 T3

	Mezcla 1 / phr	Mezcla 2 / phr inv.	Mezcla 3 / phr inv.	Mezcla 4 / phr inv.	Mezcla 5 / phr
Ácido silícico <sup>d)</sup>	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Aceite TDAE <sup>e)</sup>	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
6PPD <sup>f)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TMQ <sup>g)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera protectora de ozono <sup>h)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO <sup>i)</sup>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido graso <sup>j)</sup>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ejemplo comparativo 1	9,94				
Ejemplo 1		11,90			
Ejemplo 2			15,18		
Ejemplo 3				17,79	
Ejemplo comparativo 2					7,85
<b>2ª fase</b>					
Lote de la fase 1					
<b>3ª fase</b>					
Lote de la fase 2					
DPG-80 <sup>k)</sup>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS <sup>l)</sup>	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Azufre <sup>m)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

**Sustancias usadas en la tabla 1:**

- 5 a) NR TSR SMR 10: caucho natural de la empresa Wurf bain Nordmann GmbH (TSR = *Technically Specified Rubber*, caucho técnicamente especificado; SMR = *Standard Malaysian Rubber*, caucho estándar de Malasia)
- 10 b) Alto cis-BR: Buna CB 24, alto cis-1,4-polibutadieno polimerizado en disolución (catalizador de neodimio) de Arlanxeo GmbH (contenido en cis-1,4 mín. 96%, viscosidad Mooney (ML 1+4/100°C) 44 ME).
- 10 c) S-SBR: SPRINTAN SLR 4601-Schkopau; caucho de estireno-butadieno en disolución polimerizado aniómicamente (iniciador de organolitio) de la empresa Trinseo (microestructura: medio estireno/alto vinilo; TG - 25°C)
- 15 d) Ácido silícico: ULTRASIL® VN 3 GR de la empresa Evonik Industries AG (ácido silícico precipitado, superficie BET = 175 m<sup>2</sup>/g).
- 15 e) Aceite TDAE: Vivatex 500 de H&R AG.
- 20 f) 6PPD: Vulkanox 4020/LG: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-p-fenilendiamina (6PPD) de Rhein Chemie Rheinau GmbH.
- 20 g) TMQ Vulkanox HS/LG: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimérica, de Rhein Chemie Rheinau GmbH.
- 25 h) Cera protectora de ozono: Protektor G3108 a partir de hidrocarburos refinados (punto de solidificación ≈ 57°C) de la empresa Paramelt B.V.
- 25 i) ZnO: óxido de cinc ZnO RS RAL 844 C de la empresa Arnspenger Chemikalien GmbH.
- 30 j) Ácido graso: mezcla de ácidos grasos (C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>), EDENOR ST1, empresa Caldic Deutschland Chemie B.V.
- 30 k) DPG-80: Rhenogran DPG-80: el 80% de *N,N'*-difenilguanidina (DPG) sobre el 20% de soporte elastomérico y agente dispersante de Rhein Chemie Rheinau GmbH.
- 35 l) CBS: Vulkacit CZ/EG-C: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.
- 35 m) Azufre: azufre molido 80/90<sup>o</sup> de la empresa Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co.KG.
- 35 Las mezclas se produjeron en tres fases en un mezclador interno de 1,5 l (tipo E) a una temperatura de lote de 150°C según la especificación de mezclado descrita en la tabla 2.

## ES 2 785 050 T3

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

5

Tabla 2

Fase 1	
Ajustes	
Unidad de mezclado	de HF Mixing Group GmbH; tipo GK 1,5 E
Grado de carga	0,66
Número de revoluciones	80 min <sup>-1</sup>
Presión de pistón	5,5 bar
Temp. de flujo	80°C
Operación de mezclado	
de 0 a 0,5 min	cauchos
de 0,5 a 1,5 min	ácido silícico total menos 50 g, silano o mezcla de silanos en la bolsa, ZnO, ácido graso, 6PPD, TMQ, cera protectora de ozono
de 1,5 a 2,5 min	reducir número de revoluciones hasta 35 rpm, mezclar aceite TDAE con los 50 g restantes de ácido silícico y llevar la mezcla al amasador
2,5 min	airear
de 2,5 a 7,0 min	mezclar a 150°C, ajustar la temperatura a través de la variación del número de revoluciones
7,0 min	expulsar el lote y formar sobre el laminador de mezclado de laboratorio durante 45 s una hoja homogeneizada (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, distancia entre cilindros 4 mm, temperatura de flujo 60°C) almacenamiento de 24 h a temperatura ambiente
Fase 2	
Ajustes	
Unidad de mezclado	como en la fase 1 excepto
Grado de carga	0,63
Número de revoluciones	95 min <sup>-1</sup>
Temp. de flujo	90°C
Operación de mezclado	
de 0 a 2,0 min	romper el lote de la fase 1
de 2,0 a 3,0 min	mezclar a 150°C, ajustar la temperatura dado el caso a través de la variación del número de revoluciones
3,0 min	expulsar el lote y formar sobre el laminador de mezclado de laboratorio durante 45 s una hoja homogeneizada (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, distancia entre cilindros 4 mm, temperatura de flujo 60°C) almacenamiento de 24 h a temperatura ambiente
Fase 3	
Ajustes	
Unidad de mezclado	como en la fase 1 excepto
Grado de carga	0,60
Número de revoluciones	55 min <sup>-1</sup>
Temp. de flujo	50°C
Operación de mezclado	
de 0 a 0,5 min	romper el lote de la fase 3
de 0,5 a 2,0 min	acelerador y azufre, mezclar a 95°C, ajustar la temperatura dado el caso a través de la variación del número de revoluciones
2,0 min	expulsar el lote y formar sobre el laminador de mezclado de laboratorio durante 20 s una hoja homogeneizada, cortar tres veces a la izquierda, tres veces a la derecha, volcar 3

Fase 3	
	veces (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, distancia entre cilindros 4 mm, temperatura de flujo 80°C)

La vulcanización tuvo lugar a una temperatura de 160°C en una prensa de vulcanización típica con una presión de retención de 120 bar tras  $t_{95\%}$ . El tiempo  $t_{95\%}$  se determinó por medio de un *Moving Die Rheometer* (vulcámetro sin rotor) según la norma ISO 6502 (apartado 3.2 “rotorless curemeter”) a 160°C.

5

La prueba técnica de goma tuvo lugar según los métodos de prueba indicados en la tabla 3.

Tabla 3

Pruebas físicas	Norma/Condiciones
Viscosidad Mooney ML 1+4 a 100°C	ISO 289-1
<i>Viscosidad Mooney / ME</i>	
Analizador de procesos de caucho (RPA) a 165°C, 1,67 Hz, 3º = 42%	ISO 6502, párrafo 3.2 “rotorless curemeter”
<i>M<sub>mín</sub> / dNm</i>	
<i>M<sub>máx</sub> / dNm</i>	
<i>Δ momento de giro (M<sub>máx</sub>-M<sub>mín</sub>) / dNm</i>	
Ensayo de tracción en la barra a 23°C	ISO 37
<i>Resistencia a la tracción / MPa</i>	
<i>Módulo 300% / MPa</i>	
Resistencia a la abrasión, determinada con un aparato con tambor cilíndrico rotatorio, 10 N	ISO 4649
<i>Pérdida de volumen / mm³</i>	
Rebote de bola 70°C	ISO 8307
<i>Resiliencia / %</i>	altura de caída 500 mm, bola de acero d = 19 mm, 28 g
Propiedades viscoelásticas del vulcanizado a 60°C	analizador de procesos de caucho RPA 2000 (Alpha Technologies), barrido por deformación, 1,7 Hz, 0,28% - 42% de estiramiento;
<i>Factor de pérdida máximo tan δ</i>	véase “Operators Manual RPA 2000” de Alpha Technologies, febrero de 1997
Propiedades viscoelásticas a 0°C y 60°C	ISO 4664-1
	16 Hz, 50 N de fuerza previa y 25 N de fuerza de amplitud, 5 min de tiempo de atemperado, registro de valor de medición tras 30 s de tiempo de prueba
<i>Módulo complejo E*</i> <i>Factor de pérdida tan δ</i>	

10 En la tabla 4 se indican los datos técnicos de goma para las mezclas brutas y los vulcanizados.

Tabla 4

	Mezcla 1	Mezcla 2 inv.	Mezcla 3 inv.	Mezcla 4 inv.	Mezcla 5
Resultados de mezcla bruta:					
Viscosidad Mooney ML 1+4 a 100°C					
<i>Viscosidad Mooney / ME</i>					
<i>1ª fase</i>	47	43	35	31	54
<i>2ª fase</i>	41	37	31	27	46
<i>3ª fase</i>	32	29	26	22	34
Analizador de procesos de caucho (RPA) 160°C, 1,67 Hz, 3º =					

	Mezcla 1	Mezcla 2 inv.	Mezcla 3 inv.	Mezcla 4 inv.	Mezcla 5
42%					
$M_{\min}/dNm$	3,8	3,6	3,1	2,7	3,9
$M_{\max}/dNm$	35,9	41,9	44,5	46,9	34,0
$\Delta$ momento de giro ( $M_{\max}-M_{\min}$ ) / $dNm$	32,1	38,3	41,4	44,2	30,1
Resultados de vulcanizado:					
Ensayo de tracción en la barra a 23°C					
Resistencia a la tracción / MPa	12,9	14,4	14,6	14,1	14,5
Módulo 300% / MPa	5,0	5,5	6,4	6,7	3,1
Resistencia a la abrasión					
Pérdida de volumen / $mm^3$	100	97	72	78	213
Rebote de bola a 70°C					
Resiliencia / %	60,6	61,8	63,1	65,7	57,5
Propiedades viscoelásticas, 60°C, analizador de procesos de caucho (RPA), barrido por deformación, 1,7 Hz, 0,28% - 42% de estiramiento					
Factor de pérdida máximo $\tan \delta / -$	0,205	0,195	0,179	0,167	0,250
Propiedades viscoelásticas a 60°C, 16 Hz, 50 N de fuerza previa, 25 N de fuerza de ampl.					
$E^* 0^\circ C$	9,0	10,7	14,8	17,7	9,0
$E^* 60^\circ C$	6,1	6,7	7,3	8,4	5,7
$\tan \delta$	0,142	0,134	0,119	0,116	0,169

Con respecto a las mezclas comparativas, las mezclas según la invención se caracterizan por un procesamiento mejorado (viscosidad Mooney) en las tres fases de mezclado. Esto se confirma mediante valores  $M_{\min}$  menores. En las mezclas según la invención se obtienen mayores rendimientos de reticulación ( $\Delta$  momento de giro ( $M_{\max}-M_{\min}$ )). Además, las mezclas de silanos según la invención conducen a ventajas en el refuerzo (módulo 300%), la resistencia a la abrasión, en la resistencia a la rodadura (resiliencia,  $\tan \delta$ ) así como en la rigidez dinámica ( $E^*$  a 0°C y 60°C).

Ejemplo 16: Investigaciones técnicas de goma

La formulación usada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente tabla 5. A este respecto, la unidad phr significa partes en peso, con respecto a 100 partes del caucho bruto utilizado. Las mezclas 6-8 contienen todas la misma cantidad en phr de silano de fórmula I  $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$  y una cantidad creciente de silano de fórmula II  $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ .

Tabla 5:

	Mezcla 6 / phr	Mezcla 7 / phr inv.	Mezcla 8 / phr inv.
<b>1ª fase</b>			
NR <sup>a)</sup>	10,0	10,0	10,0
BR <sup>b)</sup>	18,0	18,0	18,0
S-SBR <sup>c)</sup>	72,0	72,0	72,0
Ácido silícico <sup>d)</sup>	95,0	95,0	95,0
Aceite TDAE <sup>e)</sup>	35,0	35,0	35,0
6PPD <sup>f)</sup>	2,0	2,0	2,0
Cera protectora de ozono	2,0	2,0	2,0
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5

	Mezcla 6 / phr	Mezcla 7 / phr inv.	Mezcla 8 / phr inv.
Ejemplo comparativo 1	6,8		
Ejemplo 8		10,1	
Ejemplo 9			11,2
<b>2ª fase</b>			
Lote de la fase 1			
<b>3ª fase</b>			
Lote de la fase 2			
DPG <sup>g)</sup>	2,0	2,0	2,0
CBS <sup>h)</sup>	2,0	2,0	2,0
Azufre <sup>i)</sup>	2,0	2,0	2,0

**Sustancias usadas en la tabla 5:**

- a) NR TSR: caucho natural (TSR = *Technically Specified Rubber*).
- 5 b) Europrene Neocis BR 40, empresa Polimeri.
- c) S-SBR: Sprintan® SLR-4601, empresa Trinseo.
- 10 d) Ácido silícico: ULTRASIL® VN 3 GR de la empresa Evonik Industries AG (ácido silícico precipitado, superficie BET = 175 m<sup>2</sup>/g).
- e) Aceite TDAE: extracto aromático de destilado tratado
- 15 f) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-p-fenilendiamina (6PPD).
- g) DPG: *N,N'*-difenilguanidina (DPG).
- h) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida.
- 20 i) Azufre: azufre molido.

La producción de las mezclas tuvo lugar según procedimientos habituales en la industria del caucho en tres fases en un mezclador de laboratorio con un volumen de 300 mililitros a 3 litros, en el que en primer lugar en la primera fase de mezclado (fase de mezclado básico) se mezclaron todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización) durante de 200 a 600 segundos a de 145 a 165°C, temperaturas objetivo de desde 152 a 157°C. En la segunda fase se mezcla completamente una vez más la mezcla de la fase 1, se realiza una denominada nueva molienda. Mediante la adición del sistema de vulcanización en la tercera fase (fase de mezclado final) se generó la mezcla final, mezclándose durante de 180 a 300 segundos a de 90 a 120°C. A partir de todas las mezclas se produjeron probetas mediante vulcanización tras t<sub>95</sub> (medido en el *Moving Die Rheometer* según la norma ASTM D 5289-12/ ISO 6502) a presión a 160°C.

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

- 35 La prueba técnica de goma tuvo lugar según el método de prueba indicado en la tabla 6. Los resultados de la prueba técnica de goma se indican en la tabla 7.

Tabla 6:

Pruebas físicas	Norma/Condiciones
<i>Moving Die Rheometer</i> (vulcámetro sin rotor) a 160°C:	ASTM D5289 e ISO 6502
<i>Velocidad de reticulación de entre el 30% y el 90% de conversión k<sub>30/90</sub> / min<sup>-1</sup></i>	

Tabla 7:

	Mezcla 6	Mezcla 7 inv.	Mezcla 8 inv.
Resultados de mezcla bruta:			
<i>Moving Die Rheometer (MDR) a 160°C</i> <i>k30/90 / min<sup>-1</sup></i>	0,18	0,35	0,34

- 5 Los ejemplos según la invención se caracterizan por un comportamiento de procesamiento mejorado en comparación con el ejemplo comparativo, lo que se muestra en una mayor velocidad de reticulación de entre el 30% y el 90% de conversión k30/90. De este modo, con los ejemplos según la invención se implementa una solución mejorada del conflicto de objetivos de la seguridad de procesamiento y la vulcanización completa.

Ejemplo 17: Investigaciones técnicas de goma

- 10 La formulación usada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente tabla 8. A este respecto, la unidad phr significa partes en peso, con respecto a 100 partes del caucho bruto utilizado. Las mezclas contienen en cada caso mezclas de los silanos de fórmula I y del silano de fórmula II en las relaciones molares 60:40; 40:60; 20:80.

Tabla 8:

	Mezcla 9 / phr inv.	Mezcla 10 / phr inv.	Mezcla 11 / phr inv.	Mezcla 12 / phr	Mezcla 13 / phr	Mezcla 14 / phr	Mezcla 15 / phr inv.	Mezcla 16 / phr inv.
<b>1ª fase</b>								
NR <sup>a)</sup>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
BR <sup>b)</sup>	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
S-SBR <sup>c)</sup>	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Ácido silícico <sup>d)</sup>	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Aceite TDAE <sup>e)</sup>	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
6PPD <sup>f)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera protectora de ozono	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ejemplo 10	10,9							
Ejemplo 11		11,4						
Ejemplo 12			11,9					
Ejemplo comparativo 5				6,6				
Ejemplo comparativo 6					6,4			
Ejemplo comparativo 7						6,2		
Ejemplo 13							7,3	
Ejemplo 14								7,6
<b>2ª fase</b>								
Lote de la fase 1								
<b>3ª fase</b>								
Lote de la fase 2								
DPG <sup>g)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS <sup>h)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Azufre <sup>i)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

**Sustancias usadas en la tabla 8:**

- 5 a) NR TSR: caucho natural (TSR = *Technically Specified Rubber*).
- b) Europrene Neocis BR 40, empresa Polimeri.
- c) S-SBR: Sprintan® SLR-4601, empresa Trinseo.
- 10 d) Ácido silícico: ULTRASIL® VN 3 GR de la empresa Evonik Industries AG (ácido silícico precipitado, superficie BET = 175 m<sup>2</sup>/g).
- e) Aceite TDAE: Vivatex 500 de H&R AG.
- 15 f) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina (6PPD).
- h) DPG: *N,N'*-difenilguanidina (DPG).
- i) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida.
- 20 j) Azufre: azufre molido.

25 La producción de las mezclas tuvo lugar según procedimientos habituales en la industria del caucho en tres fases en un mezclador de laboratorio con un volumen de 300 mililitros a 3 litros, en el que en primer lugar en la primera fase de mezclado (fase de mezclado básico) se mezclaron todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización) durante de 200 a 600 segundos a de 145 a 165°C, temperaturas objetivo de desde 152 hasta 157°C. En la segunda fase se mezcló completamente una vez más la mezcla de la fase 1, se realizó una denominada nueva molienda. Mediante la adición del sistema de vulcanización en la tercera fase (fase de mezclado final) se generó la mezcla final, mezclándose durante de 180 a 300 segundos a de 90 a 120°C. A partir de todas las mezclas se produjeron probetas mediante vulcanización tras t95 (medido en el *Moving Die Rheometer* según la norma ASTM D 5289-12/ ISO 6502) a presión a 160°C.

30

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

La prueba técnica de goma tuvo lugar según el método de prueba indicado en la tabla 6. Los resultados de la prueba técnica de goma se indican en la tabla 9.

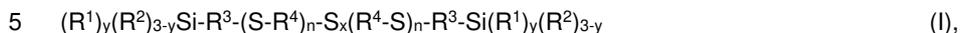
Tabla 9:

	Mezcla 9 / p hr inv.	Mezcla 10 / p hr inv.	Mezcla 11 / p hr inv.	Mezcla 12 / p hr	Mezcla 13 / p hr	Mezcla 14 / p hr	Mezcla 15 / p hr inv.	Mezcla 16 / p hr inv.
Resultados de mezcla bruta: <i>Moving Die Rheometer</i> (MDR) a 160°C <i>k30/90/min<sup>-1</sup></i>	0,35	0,36	0,38	0,20	0,20	0,21	0,25	0,30

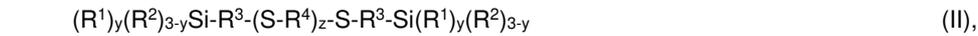
5 Los ejemplos según la invención se caracterizan por un comportamiento de procesamiento mejorado en comparación con el ejemplo comparativo, lo que se muestra en una mayor velocidad de reticulación de entre el 30% y el 90% de conversión k30/90. De este modo, con los ejemplos según la invención se implementa una solución mejorada del conflicto de objetivos de la seguridad de procesamiento y la vulcanización completa.

## REIVINDICACIONES

1.- Mezcla de silanos, que contiene un silano de fórmula I



y un silano de fórmula II



en las que  $R^1$  son iguales o diferentes y son grupos alcoxi C1-C10, grupos fenoxi, grupos cicloalcoxi C4-C10 o grupos alquil poliéter  $-O-(R^5-O)_r-R^6$ , siendo  $R^5$  iguales o diferentes y siendo un grupo hidrocarbonado C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente, siendo  $r$  un número entero de desde 1 hasta 30, y siendo  $R^6$  grupos alquilo, alquenoilo, arilo o aralquilo no sustituidos o sustituidos, ramificados o no ramificados monovalentes,

$R^2$  son iguales o diferentes y son grupos arilo C6-C20, grupos alquilo C1-C10, grupos alquenoilo C2-C20, grupos aralquilo C7-C20 o halógeno,

20  $R^3$  son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbonados C1-C30 ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos divalentes,

$R^4$  son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbonados C1-C30 ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos divalentes,

25 y  $x$  es un número de desde 2 hasta 10,

$n$  son iguales y son 0, 1, 2 o 3, y son iguales o diferentes y son 1, 2 o 3,  $z$  es 1, 2 o 3,

30 y la relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II asciende a 19:81 - 81:19.

2.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque  $n$  es 0 o 1 y  $z = 1$ .

35 3.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque  $n = 1$  y  $z = 1$ .

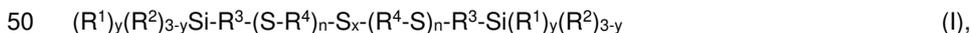
4.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque  $x = 2$ .

40 5.- Mezcla de silanos según la reivindicación 3, caracterizada porque el silano de fórmula I es  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$  y el silano de fórmula II es  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ .

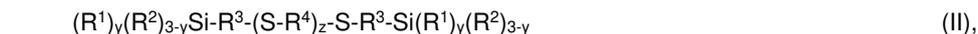
6.- Mezcla de silanos según la reivindicación 2, caracterizada porque el silano de fórmula I es  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$  y el silano de fórmula II es  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ .

45 7.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque la relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II asciende a 20:80 - 65:35.

8.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan el silano de fórmula I



y un silano de fórmula II



en las que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $n$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  tienen el significado mencionado anteriormente,

en una relación molar de 81:19 - 19:81.

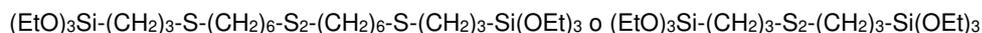
60 9.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 8, caracterizado porque  $n = 0$  o 1 y  $z = 1$ .

10.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 8, caracterizado porque  $n = 1$  y  $z = 1$ .

65

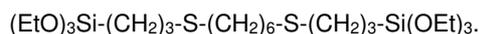
11.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 8, caracterizado porque la relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II asciende a 50:50 - 70:30.

5 12.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 9, caracterizado porque el silano de fórmula I es



y el silano de fórmula II es

10



13.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 3, caracterizado porque en una primera etapa se hace reaccionar un mercaptosilano de fórmula III

15



con un compuesto de halógeno de fórmula IV

20



en las que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados mencionados anteriormente y Hal es igual a F, Cl, Br o I,

en una relación molar de fórmula (III) con respecto a fórmula (IV) de 34:66 - 64:36

25

y en una segunda etapa se hace reaccionar el producto de la primera etapa de procedimiento con polisulfuro de sodio de fórmula (V)

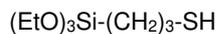
30



en la que x tiene el significado mencionado anteriormente.

14.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 13, caracterizado porque el mercaptosilano de fórmula III es

35



el compuesto de halógeno de fórmula IV es

40



y el polisulfuro de sodio de fórmula V es

45

