

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 725**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2020** **E 20165496 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023** **EP 3730500**

54 Título: **Silano, mezcla de cauchos que contiene el silano y neumático de vehículo que presenta la mezcla de cauchos en al menos un componente, así como procedimiento para producir el silano**

30 Prioridad:

26.04.2019 DE 102019206005

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2024

73 Titular/es:

CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
Continental-Plaza 1
30175 Hannover, DE

72 Inventor/es:

DAUER, DAVID-RAPHAEL;
STROHMEIER, JULIAN;
JACOB, ANDREAS;
BONSE, BJÖRN;
DAVIN, JULIEN y
SCHÖFFEL, JULIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 973 725 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

Silano, mezcla de cauchos que contiene el silano y neumático de vehículo que presenta la mezcla de cauchos en al menos un componente, así como procedimiento para producir el silano

La invención se refiere a un silano, a una mezcla de cauchos que contiene el silano y a un neumático de vehículo que presenta la mezcla de cauchos en al menos un componente, así como a un procedimiento para producir el silano.

El objeto de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Los silanos son conocidos como aditivos para mezclas de caucho, en particular para neumáticos de vehículos, y concretamente, en particular, para mezclas de cauchos que contienen al menos un ácido silícico como material de carga. De los documentos DE 2536674 C3 y DE 2255577 C3, por ejemplo, se desprenden silanos conocidos en el estado de la técnica. A este respecto, el ácido silícico se une al o a los polímeros por medio de silanos de este tipo, por lo que los silanos también se denominan agentes de acoplamiento. Mediante la unión del ácido silícico por medio de agentes de acoplamiento de silano se obtienen ventajas en relación al comportamiento de resistencia a la rodadura y la procesabilidad de la mezcla de caucho. Para ello, el silano presenta habitualmente al menos una agrupación de azufre que participa en la vulcanización de la mezcla de cauchos.

En principio se puede distinguir entre silanos que solo se unen a ácido silícico o materiales de carga comparables y que presentan para ello, en particular, al menos un grupo sililo, y silanos que además de un grupo sililo presentan una agrupación de azufre reactiva, tal como, en particular, una agrupación S_x (con $x > 0$ o igual a 2) o un grupo mercapto S-H o una agrupación S-SG bloqueada, en la que SG representa un grupo protector, de modo que el silano también puede unirse a polímeros por reacción de la agrupación S_x o S-H o de la agrupación S-SG después de la eliminación del grupo protector en la vulcanización con azufre. La presencia de -H o -SG también puede expresarse mediante un resto R.

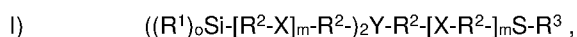
Además, en el estado de la técnica existen planteamientos con respecto a silanos conocidos que disponen de varios sitios de unión a polímeros. Del documento US 7696269 B2, por ejemplo, se desprenden silanos de este tipo. A este respecto, el ácido silícico se une al o a los polímeros mediante silanos de este tipo a través de más de un sitio de unión. Para ello, el silano presenta habitualmente al menos dos agrupaciones de azufre reactivas descritas anteriormente que participan en la vulcanización de la mezcla de cauchos.

El documento EP 2524923 A1 divulga un compuesto de organosilicio con un grupo sililo hidrolizable, un grupo mercapto y un grupo amino en la molécula y su procedimiento de producción, y además divulga un agente de combinación para caucho que contiene dicho compuesto de organosilicio, y una composición de caucho que se puede producir a partir del mismo.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un silano novedoso y proporcionar una mezcla de cauchos con el silano con la que, en comparación con el estado de la técnica, se logre una mejora adicional en el perfil de propiedades, que comprende el comportamiento de resistencia a la rodadura, el comportamiento de agarre (en inglés "*grip*"), especialmente de agarre en mojado, y la rigidez y, por lo tanto, en particular los predictores de manejabilidad de la mezcla de cauchos, especialmente para su uso en neumáticos de vehículos.

El objetivo se logra mediante el silano según la invención según la reivindicación 1, el ácido silícico modificado con el silano según la invención, la mezcla de cauchos según la invención que contiene el silano, así como el neumático de vehículo según la invención que presenta la mezcla de cauchos según la invención en al menos un componente. Además, el objetivo se logra mediante el procedimiento de producción del silano.

El silano según la invención se deriva del silano de la fórmula I) siguiente que se divulga a continuación:



en la que $o = 3$ y los restos R^1 pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con 6 a 20 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, grupos alquenoilo con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinoilo con 2 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, haluros o

grupos alquilpoliéter $-O-(R^6-O)_r-R^5$, en los que R^6 son iguales o diferentes y son grupos hidrocarburo C_1-C_{30} con puente ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, preferentemente $-CH_2-CH_2-$, r es un número entero de 1 a 30, preferentemente de 3 a 10, y R^5 son grupos alquilo, alquenoilo, arilo o aralquilo terminales, sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, preferentemente un grupo alquilo $-C_{13}H_{27}$, o

dos R¹ forman un grupo dialcoxi cíclico con 2 a 10 átomos de carbono, o dos o más silanos según la fórmula I) pueden estar unidos por puente por medio de restos R¹; y

5 en la que los restos R² pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquileo lineales y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono o grupos cicloalquileo con 4 a 12 átomos de carbono o grupos arileo con 6 a 20 átomos de carbono o grupos alquenileno con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinileno con 2 a 20 átomos de carbono o grupos aralquileo con 7 a 20 átomos de carbono; y

10 en la que el grupo R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo -C(=O)-R⁴ o un grupo -SiR⁸₃, en los que R⁴ y R⁸ se seleccionan de entre grupos alquilo C₁-C₂₀, grupos cicloalquilo C₄-C₁₀, grupos arilo C₆-C₂₀, grupos alquenilo C₂-C₂₀ y grupos aralquilo C₇-C₂₀ y R⁸ adicionalmente de entre grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con 6 a 20 átomos de carbono;

15 y en la que Y representa una unidad central al menos trivalente seleccionada de entre N, P, CH, SiH y B;

y en la que los m pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes y cada m es un número entero de 0 a 4;

20 y en la que los grupos X pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes y se seleccionan de entre los grupos

-HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -C(=O)O-, -OC(=O)-, -OC(=O)NH-,

25 -HNC(=O)O-, -HNC(=O)NH-, -R⁷NC(=O)NR⁷-, -R⁷NC(=NR⁷)NR⁷-, -R⁷NC(=S)NR⁷-, pudiendo ser los restos R⁷ dentro del grupo X iguales o diferentes y se seleccionan de un átomo de hidrógeno o se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo lineales y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono o grupos cicloalquilo con 4 a 12 átomos de carbono o grupos arilo con 6 a 20 átomos de carbono o grupos alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono o grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos un R⁷ dentro de cada grupo X sea un átomo de hidrógeno,

y en la que el silano también puede estar presente en forma de oligómeros producidos por hidrólisis y condensación de silanos de fórmula I).

35 En comparación con los silanos conocidos por el estado de la técnica, el silano presenta con el grupo -((R¹)₆Si-[R²-X]_m-R²)-₂Y- dos grupos sililo activos como material de carga.

40 De este modo se proporciona según la invención un silano novedoso. Una mezcla de cauchos que contiene el silano según la invención presenta un perfil de propiedades, que comprende el comportamiento de resistencia a la rodadura y la rigidez, optimizado. Por lo tanto, la mezcla de cauchos según la invención presenta una determinada mejora con respecto al perfil de propiedades que comprende los predictores de manejabilidad, y el neumático de vehículo presenta, entre otras cosas, un comportamiento de manejabilidad mejorado.

45 A continuación se explican el silano según la invención y sus formas de realización preferidas. Todos los aspectos se aplican también al silano en la mezcla de cauchos según la invención y en el neumático de vehículo según la invención, así como al proceso de producción, a menos que se indique expresamente lo contrario.

50 Los términos "resto" y "grupo" se usan como sinónimos en el contexto de la presente invención con respecto a los componentes de fórmulas químicas.

55 Tal como se muestra en la fórmula I), el silano es un mercaptosilano bloqueado con la agrupación S-R³, en la que R³ debido a sus propiedades especificadas con más detalle representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector, de modo que después el azufre se activa, al eliminar el grupo protector, tal como se ha descrito al principio, para poder participar en la vulcanización del azufre.

El grupo R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo -C(=O)-R⁴ o

60 un grupo -SiR⁸₃, en los que R⁴ y R⁸ se seleccionan de entre grupos alquilo C₁-C₂₀, grupos cicloalquilo C₄-C₁₀, grupos arilo C₆-C₂₀, grupos alquenilo C₂-C₂₀ y grupos aralquilo C₇-C₂₀ y R⁸ adicionalmente de entre grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con 6 a 20 átomos de carbono;

65 Según formas de realización particularmente ventajosas de la invención, R³ es un grupo -C(=O)-R⁴ o un grupo -SiR⁸₃, lo que significa que el silano según la invención en estas formas de realización ventajosas es un mercaptosilano bloqueado. Esto tiene la ventaja de que el azufre puede participar en reacciones químicas solo después de que se hayan eliminado los grupos mencionados para R³ y no se producen reacciones secundarias no deseadas de

antemano. Por lo tanto, el silano es más fácil de procesar, en particular más fácil de introducir en una mezcla de cauchos.

De forma particularmente preferida, el grupo R^3 es un grupo $-C(=O)-R^4$, en el que R^4 se selecciona de entre grupos alquilo C_1-C_{20} .

A este respecto, R^4 de forma muy particularmente preferida se selecciona de entre grupos alquilo C_1 a C_7 , a su vez preferentemente de grupos alquilo C_1-C_3 , siendo en particular, por ejemplo, un grupo alquilo C_1 , es decir, un grupo metilo.

Los restos R^1 del silano según la invención pueden ser dentro del grupo sililo $(R^1)_oSi$ - independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con 6 a 20 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, grupos alqueno con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con 2 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, haluros o grupos alquilpoliéter $-O-(R^6-O)_r-R^5$ en los que R^6 son iguales o diferentes y son grupos hidrocarburo C_1-C_{30} con puente ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, preferentemente $-CH_2-CH_2-$, r es un número entero de 1 a 30, preferentemente de 3 a 10, y R^5 son grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo terminales, sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, preferentemente un grupo alquilo $-C_{13}H_{27}$,

o

dos R^1 forman un grupo dialcoxi cíclico con 2 a 10 átomos de carbono,

o dos o más silanos según la fórmula I) pueden estar unidos por puente por medio de restos R^1 . Todos los restos R^1 mencionados y los enlaces se pueden combinar entre sí dentro de un grupo sililo.

Si dos silanos según la fórmula I) estén unidos entre sí por puente, comparten un resto R^1 . De esta forma se pueden enlazar más de dos silanos entre sí. Por lo tanto, tras la síntesis del silano según la fórmula I), es posible que dos silanos según la fórmula I) se unan por puente entre sí por medio del resto R^1 . De esta forma pueden enlazarse entre sí más de dos silanos tal como, por ejemplo, por medio de grupos dialcoxi.

El silano según la invención puede comprender también oligómeros producidos por hidrólisis y condensación de los silanos de la fórmula I). A este respecto, estos comprenden, por una parte, oligómeros de dos o más silanos según la fórmula I). Por otra parte, también comprenden según la invención oligómeros que se forman por condensación de al menos un silano según la fórmula I) con al menos otro silano que no corresponde a la fórmula I). El "otro silano" puede ser, en particular, agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la técnica.

Según una forma de realización ventajosa, en particular para el uso del silano en una mezcla de cauchos que contiene ácido silícico, el silano según la fórmula I) comprende en cada grupo sililo $(R^1)_oSi$ - al menos un resto R^1 , que puede actuar como grupo saliente, tal como en particular grupos alcoxi o todos los demás grupos mencionados que están unidos al átomo de silicio con un átomo de oxígeno, o haluros.

Los restos R^1 comprenden preferentemente grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o grupos alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o haluros, siendo particularmente preferidos los grupos alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o los haluros.

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, los restos R^1 dentro de un grupo sililo $(R^1)_oSi$ - son iguales y son grupos alcoxi con 1 o 2 átomos de carbono, es decir, grupos metoxi o grupos etoxi, de forma muy particularmente preferida grupos etoxi, siendo $o = 3$.

No obstante, también en el caso de oligómeros o en el caso de que dos R^1 formen un grupo dialcoxi, los demás restos R^1 son preferentemente grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o haluros o grupos alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, es decir, grupos metoxi o grupos etoxi, de forma muy particularmente preferida grupos etoxi.

Los restos R^2 del silano según la invención pueden ser dentro de una molécula independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo lineales y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilo con 4 a 12 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alqueno con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con 2 a 20 átomos de carbono y grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono.

Según la invención, los restos R^2 son independientemente entre sí iguales o diferentes y son restos alquileo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, de forma particularmente preferida 2 a 5 átomos de carbono, en particular, por ejemplo, 2 o 3 átomos de carbono.

5 Según la invención, Y es un átomo de nitrógeno trivalente (N).

Según la invención, los grupos X se seleccionan de entre los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , -C(=O)O- , -OC(=O)- , -OC(=O)NH- , -HNC(=O)O- , -HNC(=O)NH- ,

10 Los grupos -HNC(=O)- y -C(=O)NH- son grupos amida de ácido carboxílico, pudiendo expresar las dos notaciones diferentes las posibles conectividades con respecto a los respectivos restos R^2 dentro de la molécula.

Los grupos -C(=O)O- y -OC(=O)- son grupos éster, reflejando también en este caso las dos notaciones de forma análoga a los grupos amida de ácido las diferentes conectividades con respecto a los respectivos restos R^2 .

15 Los grupos -OC(=O)NH- y -HNC(=O)O- son grupos uretano, reflejando también en este caso las dos notaciones de forma análoga a los grupos amida de ácido las diferentes conectividades con respecto a los respectivos restos R^2 .

Según formas de realización ventajosas de la invención, X es un grupo -OC(=O)NH o -HNC(=O)O .

20 Según la invención, el silano según la invención presenta la fórmula II) siguiente:



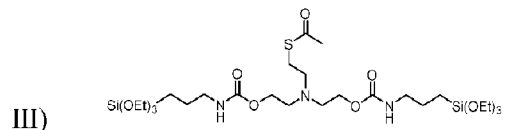
25 El silano según la fórmula II) representa una posibilidad según la invención de la estructura.

Se prefiere que en la fórmula II) X sea un grupo -OC(=O)NH o -HNC(=O)O . Según la invención, Y en la fórmula II) es un átomo de nitrógeno trivalente (N).

30 Una forma de realización particularmente preferida de la fórmula II) es el silano de la fórmula II)-a): II)-a) $((R^1)_o\text{Si-R}^2\text{-(H)NC(=O)O-R}^2)_2\text{-N-R}^2\text{-S-R}^3$.

En una forma de realización particularmente preferida y de ejemplo de la invención, el silano según la invención tiene la fórmula III) siguiente:

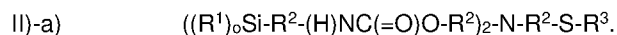
35



El silano según la fórmula III) es un ejemplo de la estructura II)-a), que es un ejemplo de la estructura más general II), que es una posible estructura de la fórmula I).

40

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para producir el silano según la invención según la fórmula II)-a) como ejemplo para II), siendo X en la fórmula II) un grupo HNC(=O)O e Y un átomo de nitrógeno trivalente.



45

El procedimiento según la invención según esta forma de realización comprende al menos las etapas de procedimiento siguientes:

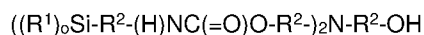
a) Proporcionar una sustancia $(R^1)_o\text{Si-R}^2\text{-N=C=O}$;

50

b) Proporcionar una sustancia $(\text{HO-R}^2)_3\text{N}$;

c) Hacer reaccionar dos equivalentes de la sustancia de la etapa a) con la sustancia de la etapa b) para dar

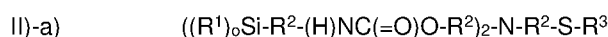
55



d) Proporcionar una sustancia $\text{R}^3\text{-SH}$;

e) Hacer reaccionar un equivalente de la sustancia de la etapa c) con un equivalente de la sustancia de la etapa d) para dar

60



f) Purificar opcionalmente el silano obtenido en la etapa e).

Para los restos R^1 , R^2 , R^3 y el índice o se aplican las formas de realización anteriores si no se indica expresamente lo contrario.

Por ejemplo, el silano según la fórmula III) se puede producir de la forma descrita según el procedimiento.

Las sustancias según las etapas a) y b) y d) pueden adquirirse y están disponibles comercialmente.

La reacción según la etapa c) se realiza preferentemente en un disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO), preferentemente THF.

La reacción según la etapa c) tiene lugar preferentemente en atmósfera de gas protector, tal como, por ejemplo, argón, y a temperatura ambiente (TA).

La mezcla de reacción se agita preferentemente durante varias horas, por ejemplo de 2 a 12 horas.

Antes de la reacción adicional según la etapa e), el producto según la etapa c) preferentemente se purifica.

La reacción según la etapa e) se realiza preferentemente en un disolvente orgánico, tal como, en particular, tetrahidrofurano (THF) y preferentemente se lleva a cabo como reacción de Mitsunobu.

A este respecto, a la sustancia obtenida en la etapa c) se añade en primer lugar preferentemente a 0 °C en atmósfera de gas protector trifenilfosfina (PPh_3) y azodicarboxilato de diisopropilo (DIAD) o azodicarboxilato de dietilo (DEAD) o tetrametilazodicarboxamida (TMAD) en THF y a continuación se añade la sustancia según la etapa d). Solo después se calienta preferentemente a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción se agita preferentemente durante varias horas, por ejemplo de 2 a 12 horas.

Según la etapa de procedimiento f), se realiza opcionalmente la purificación del silano obtenido en la etapa e), estando determinado el tipo de purificación por el estado de agregación en el que se obtiene el silano.

Sin embargo, también es posible utilizar posteriormente el silano producido sin una etapa de purificación, tal como, por ejemplo, aplicándolo sobre ácido silícico, tal como se describe a continuación.

Otro objeto de la presente invención es un ácido silícico que está modificada al menos en su superficie con al menos un silano según la invención. Por ejemplo, la modificación se lleva a cabo mediante al menos las etapas de procedimiento siguientes:

g) Opcionalmente disolver el silano según la invención de la etapa e) o f) en un disolvente orgánico;

h) Poner en contacto al menos un ácido silícico con el silano de la etapa e) o f) o con la solución de la etapa g) y después agitar la suspensión resultante, preferentemente durante 30 minutos a 18 horas;

i) Secar el ácido silícico modificado obtenido.

El ácido silícico puede ser cualquier ácido silícico conocido por los expertos en la técnica, tal como en particular los tipos de ácido silícico enumerados con más detalle a continuación.

Estas etapas de procedimiento adicionales representan una modificación del ácido silícico con el silano producido según la invención y son otro aspecto de la presente invención.

La mezcla de cauchos según la invención contiene al menos un silano según la invención según la fórmula II). En principio es posible que la mezcla de cauchos contenga varios silanos según la invención en diferentes formas de realización, es decir, dado el caso con diferentes grupos X, así como R^1 , R^2 y R^3 en mezcla. En particular, la mezcla de cauchos puede contener también una mezcla de dos o más silanos I) o II) o II)-a) o III). La mezcla de cauchos puede contener el silano según la invención según las fórmulas II) o II)-a) o III) mostradas también en combinación con otros silanos conocidos en el estado de la técnica, dado el caso como oligómeros, tal como se ha descrito anteriormente.

Tales agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son en particular y a modo de ejemplo organosilanos bifuncionales que poseen en el átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente y que, como otra funcionalidad, presentan un grupo que, dado el caso después de la escisión puede involucrarse en una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar puede tratarse, por ejemplo, de los grupos químicos siguientes:

-SCN, -SH, -NH₂ o -Sx- (con x = 2 a 8).

Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con 2 a 8 átomos de azufre, tales como, por ejemplo, tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos de los diferentes sulfuros. Por ejemplo, a este respecto también se puede añadir TESPT como mezcla con negro de humo industrial (nombre comercial X50S® de la empresa Evonik).

En el estado de la técnica también se conoce una mezcla de silanos que contiene del 40 al 100% en peso de disulfuros, de forma particularmente preferida del 55 al 85% en peso de disulfuros y de forma muy particularmente preferida del 60 al 80% en peso de disulfuros. Una mezcla de este tipo puede obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial Si 266® de la empresa Evonik, que se describe, por ejemplo, en el documento DE 102006004062 A1.

También se pueden utilizar mercaptosilanos bloqueados, tales como los que se conocen, por ejemplo, por el documento WO 99/09036, como agente de acoplamiento de silano. También se pueden utilizar silanos tales como los que se describen en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Se pueden utilizar, por ejemplo, silanos que se comercializan con el nombre NXT (por ejemplo, 3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano) en diversas variantes de la empresa Momentive, Estados Unidos, o los que se comercializan con el nombre VP Si 363® por la empresa Evonik Industries.

Según la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula II).

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula II)-a).

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula III).

La mezcla de cauchos según la invención es preferentemente una mezcla de cauchos adecuada para su uso en neumáticos de vehículos y que contiene para ello preferentemente al menos un caucho de dieno.

Se denominan cauchos de dieno a los cauchos que se producen mediante polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por lo tanto, presentan dobles enlaces C=C en la cadena principal o en los grupos laterales.

A este respecto, el caucho de dieno se selecciona del grupo que consiste en poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o poliisopreno epoxidado y/o caucho de butadieno y/o caucho de butadieno-isopreno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o caucho de estireno-isopreno y/o cauchos líquidos con un peso molecular M_w superior a 20.000 g/mol y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

En particular se utilizan caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno en la fabricación de artículos de goma técnicos, tales como cinturones, correas y mangueras y/o suelas de zapatos.

Preferentemente, el caucho de dieno se selecciona del grupo que consiste en poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión.

Según un perfeccionamiento preferido de la invención, en la mezcla de cauchos se utilizan al menos dos tipos diferentes de caucho de dieno.

La mezcla de cauchos según la invención contiene preferentemente al menos un ácido silícico como material de carga, mediante el que se manifiestan particularmente las ventajas del silano según la invención.

Si el, al menos un, silano según la invención se añade a la mezcla de cauchos según la invención aplicado sobre un ácido silícico, entonces la mezcla de cauchos puede contener otros ácidos silícicos.

Los términos "ácido silícico" y "sílice" se utilizan como sinónimos en el contexto de la presente invención.

Los ácidos silícicos pueden ser los ácidos silícicos conocidos por el experto, que son adecuados como materiales de carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, se prefiere particularmente utilizar ácido silícico

precipitado finamente dividido, que tenga una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según la norma DIN ISO 9277 y la norma DIN 66132) de 35 a 400 m²/g, preferentemente de 35 a 350 m²/g, de forma particularmente preferida de 100 a 320 m²/g y de forma muy particularmente preferida de 100 a 235 m²/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferentemente de 30 a 330 m²/g, de forma particularmente preferida de 95 a 300 m²/g y de forma muy particularmente preferida de 95 a 200 m²/g. Los ácidos silícicos de este tipo dan lugar, por ejemplo en mezclas de cauchos para componentes interiores de neumáticos, a propiedades físicas particularmente buenas en los vulcanizados. Además, a este respecto, pueden conferir ventajas en el procesamiento de mezclas al reducir el tiempo de mezclado mientras se mantienen las propiedades del producto, lo que da lugar a una mayor productividad. Por lo tanto, como ácidos silícicos se pueden utilizar, por ejemplo, tanto los del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la empresa Evonik como ácidos silícicos con una superficie BET comparativamente baja (tales como, por ejemplo, Zeosil® 1115 o Zeosil® 1085 de la empresa Solvay), así como ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo Zeosil® 1165 de la empresa Solvay).

A este respecto, la cantidad del, al menos un, ácido silícico es preferentemente de 5 a 300 phr, de forma particularmente preferida de 10 a 200 phr, de forma muy particularmente preferida de 20 a 180 phr. En caso de que estén presentes diferentes ácidos silícicos, las cantidades indicadas se refieren a la cantidad total de ácidos silícicos contenidos.

La especificación phr (*parts per hundred parts of rubber by weight* (partes por cien partes de caucho en peso)) utilizada en el presente documento es la especificación de cantidades habitual para formulaciones de mezclas en la industria del caucho. En el presente documento, la dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos de alto peso molecular (Mw superior a 20.000 g/mol) y, por tanto, sólidos, presentes en la mezcla.

La especificación phf (*parts per hundred parts of filler by weight* (partes por cien partes de material de carga en peso)) utilizada en el presente documento es la especificación de cantidades de agentes de acoplamiento para materiales de carga de uso habitual en la industria del caucho. En el contexto de la presente solicitud, phf se refiere al ácido silícico presente, lo que significa que otros materiales de carga eventualmente presentes, tales como, por ejemplo, negro de humo, no se incluyen en el cálculo de la cantidad de silano.

La mezcla de caucho según la invención contiene preferentemente al menos un silano de fórmula I), concretamente al menos el silano según la fórmula II) o II)-a) o III), en una cantidad de 1 a 25 phr y en el caso preferido con ácido silícico como material de carga, preferentemente de 2 a 20 phf.

En la producción de la mezcla de cauchos según la invención, que contiene preferentemente al menos un caucho de dieno y preferentemente al menos un ácido silícico como material de carga, se añaden preferentemente el silano o los silanos según la invención en al menos una etapa de mezclado básico.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de la mezcla de cauchos según la invención, en el que se añade al menos un silano según la invención, tal como se ha descrito anteriormente, preferentemente en al menos una etapa de mezclado básico.

Según una forma de realización ventajosa de la invención, el, al menos un, silano según la invención se aplica previamente sobre ácido silícico y se introduce de esta forma en la mezcla de cauchos.

Por lo tanto, en el procedimiento según la invención para la producción de la mezcla de cauchos según la invención se prefiere aplicar previamente el, al menos un, silano según la invención sobre ácido silícico e introducirlo de esta forma en la mezcla de cauchos.

La mezcla básica de caucho que contiene al menos un silano según la invención y/o un ácido silícico según la invención se procesa a continuación mediante la adición de productos químicos de vulcanización, véase más adelante en particular un sistema de vulcanización con azufre, para dar una mezcla de cauchos terminada, y a continuación se vulcaniza, obteniéndose un vulcanizado según la invención de la mezcla de cauchos según la invención.

Otros aspectos de la presente invención son la producción de una mezcla básica de caucho que contiene al menos un silano según la invención y/o un ácido silícico según la invención, así como la producción de una mezcla de cauchos terminada que contiene al menos un silano según la invención y/o un ácido silícico según la invención, así como la producción de un vulcanizado según la invención de la mezcla de cauchos según la invención.

La mezcla de cauchos según la invención puede contener como material de carga adicional negro de humo, preferentemente en cantidades de 2 a 200 phr, de forma particularmente preferida de 2 a 70 phr.

La mezcla de cauchos según la invención puede contener otros materiales de carga, preferentemente en cantidades lo más pequeñas posibles, es decir preferentemente de 0 a 3 phr. En el contexto de la presente invención, estos otros materiales de carga (no de refuerzo) incluyen aluminosilicatos, caolín, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de

titanio o geles de caucho, así como fibras (tales como, por ejemplo, fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa).

Otros materiales de carga, dado el caso de refuerzo, son, por ejemplo, nanotubos de carbono (CNT), incluidos CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o más grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo), grafito y grafeno, y el denominado "material de carga de fase dual de carbono-sílice".

El óxido de zinc no pertenece a los materiales de carga en el contexto de la presente invención.

Además, la mezcla de cauchos puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales, que se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básico durante su producción. Estos aditivos incluyen:

a) agentes antienviejamiento, tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),

b) activadores, tales como, por ejemplo, óxido de zinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico) y/u otros activadores, tales como complejos de zinc tales como, por ejemplo, etilhexanoato de zinc,

c) ceras protectoras contra el ozono,

d) resinas, en particular resinas adhesivas para componentes interiores de neumáticos,

e) coadyuvantes de la masticación, tales como, por ejemplo, disulfuro de 2,2'-dibenzamidofenilo (DBD) y

f) coadyuvantes de proceso, tales como, en particular, ésteres de ácidos grasos y jabones metálicos, tales como, por ejemplo, jabones de zinc y/o jabones de calcio,

g) plastificantes, tales como, en particular, plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, tales como, por ejemplo, MES (solvente de extracción suave) o RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático destilado tratado), o aceites de caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL) preferentemente con un contenido de compuestos aromáticos policíclicos inferior al 3% en peso según el procedimiento IP 346 o triglicéridos, tales como, por ejemplo, aceite de colza, o cauchos de aceite o resinas de hidrocarburos o polímeros líquidos cuyos pesos moleculares medios (determinados mediante GPC = cromatografía de permeación en gel, según la norma BS ISO 11344:2004) se encuentran entre 500 y 20.000 g/mol, siendo como plastificantes particularmente preferidos los aceites minerales.

Cuando se utiliza aceite mineral, este se selecciona preferentemente del grupo que consiste en DAE (extractos aromáticos destilados) y/o RAE (extracto aromático residual) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (disolventes extraído suave) y/o aceites nafténicos.

La proporción de la cantidad total de aditivos adicionales es preferentemente de 3 a 150 phr, de forma particularmente preferida de 3 a 100 phr y de forma muy particularmente preferida de 5 a 80 phr.

En la proporción de la cantidad total de aditivos adicionales puede estar contenido óxido de zinc (ZnO) en las cantidades mencionadas anteriormente.

A este respecto, puede tratarse de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto, tales como, por ejemplo, ZnO granulado o en polvo. El óxido de zinc utilizado habitualmente presenta generalmente una superficie BET inferior a 10 m²/g. No obstante, también puede utilizarse un óxido de zinc con una superficie BET de 10 a 100 m²/g, tal como, por ejemplo, los denominados "nanoóxidos de zinc".

La vulcanización de la mezcla de cauchos según la invención se lleva a cabo preferentemente en presencia de azufre y/o donadores de azufre utilizando aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar simultáneamente algunos aceleradores de vulcanización como donadores de azufre. A este respecto, el acelerador se selecciona del grupo que consiste en aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

Se prefiere el uso de un acelerador de sulfenamida que se selecciona del grupo que consiste en N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazil-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS) o de un acelerador de guanidina tal como difenilguanidina (DPG).

A este respecto, como sustancia donadora de azufre se pueden utilizar todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el experto en la técnica. Si la mezcla de cauchos contiene una sustancia donadora de azufre, esta se selecciona preferentemente del grupo que contiene, por ejemplo, disulfuros de tiuram, tales como disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y/o tetrasulfuros de tiuram, tales como tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), y/o ditiofosfatos, tales como, por ejemplo,

DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforilo) (por ejemplo, Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiofosfato de zinc (por ejemplo, Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de zinc, y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo.

En la mezcla de cauchos también se pueden utilizar otros sistemas reticulantes, tales como los que se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, con los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Percalink®, o sistemas reticulantes tales como los que se describen en el documento WO 2010/049216 A2. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad superior a cuatro y al menos un acelerador de vulcanización.

Es especialmente preferente el uso de los aceleradores TBBS y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG).

Además, en la mezcla de cauchos pueden estar presentes retardantes de la vulcanización.

Los términos "vulcanizado" y "reticulado" se utilizan como sinónimos en el contexto de la presente invención.

Según un perfeccionamiento preferido de la invención, durante la producción de la mezcla de cauchos reticuable con azufre se añaden varios aceleradores en la etapa final de mezclado.

La producción de la mezcla de cauchos reticuable con azufre según la invención se realiza según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en una o varias etapas de mezclado se produce en primer lugar una mezcla básica con todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). La mezcla terminada se produce mediante la adición del sistema de vulcanización en una etapa de mezclado final. La mezcla terminada se procesa posteriormente, por ejemplo, mediante un proceso de extrusión o calandrado y se le da la forma adecuada. A continuación se efectúa el procesamiento adicional mediante vulcanización, teniendo lugar una reticulación con azufre debido al sistema de vulcanización añadido en el contexto de la presente invención.

La mezcla de cauchos según la invención descrita anteriormente es especialmente adecuada para su uso en neumáticos de vehículos, en particular neumáticos de aire para vehículos. A este respecto, en principio, la aplicación es posible en todos los componentes del neumático, en particular en una banda de rodadura, en particular en las costillas de una banda de rodadura con construcción de costillas/base. A este respecto, las costillas son la parte de la banda de rodadura del neumático del vehículo que entra en contacto con la carretera, mientras que la base es la parte interior de la banda de rodadura que se encuentra radialmente debajo y que no entra en contacto con la carretera.

Para su uso en neumáticos de vehículos, la mezcla se conforma preferentemente antes de la vulcanización como mezcla terminada en forma de banda de rodadura y se aplica de forma conocida durante la fabricación de la pieza bruta de neumático de vehículo.

La producción de la mezcla de cauchos según la invención para su uso como pared lateral u otra mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículos se realiza tal como ya se ha descrito. La diferencia radica en la conformación tras el proceso de extrusión o, respectivamente, el calandrado de la mezcla. Las formas así obtenidas de la mezcla de cauchos aún sin vulcanizar para una o varias mezclas de cuerpo diferentes se utilizan después para la construcción de una pieza bruta de neumático.

Como mezcla de cuerpo se entiende, a este respecto, las mezclas de caucho para los componentes internos de un neumático, tales como esencialmente faldilla, alma interna (capa interna), perfil del núcleo, cinturón, reborde, perfil del cinturón, carcasa, refuerzo del talón, perfil del talón, perfil de la pestaña y bandaje. A continuación se vulcaniza la pieza bruta de neumático aún sin vulcanizar.

Para el uso de la mezcla de cauchos según la invención en correas y cinturones, en particular en cinturones de transporte, se le da la forma adecuada a la mezcla extruida, aún sin vulcanizar, y a menudo se le dota al mismo tiempo o después de refuerzos, por ejemplo fibras sintéticas o cordones de acero. Generalmente se obtiene de esta forma una estructura de múltiples capas que consta de una y/o varias capas de mezcla de cauchos, una y/o varias capas del mismo y/o diferentes soportes de resistencia y una y/o varias capas adicionales de la misma mezcla de cauchos y/o de diferentes mezclas de cauchos.

Otro objeto de la presente invención es un neumático de vehículo que presenta la mezcla de cauchos según la invención que contiene al menos un silano según la invención en al menos un componente.

El neumático de vehículo vulcanizado presenta un vulcanizado de al menos una mezcla de cauchos según la invención en al menos un componente. Los expertos en la técnica saben que la mayor parte de sustancias, tales como, por ejemplo, los cauchos y silanos contenidos, en particular el silano según la invención, se encuentran en forma químicamente modificada o bien ya después del mezclado o bien únicamente después de la vulcanización.

En el contexto de la presente invención por neumáticos de vehículos se entiende neumáticos de aire para vehículos y neumáticos de goma maciza, incluidos neumáticos para vehículos industriales y de obra, neumáticos para camiones, turismos y bicicletas.

El neumático de vehículo según la invención presenta preferentemente la mezcla de cauchos según la invención al menos en la banda de rodadura.

El neumático de vehículo según la invención presenta preferentemente la mezcla de cauchos según la invención al menos en la pared lateral.

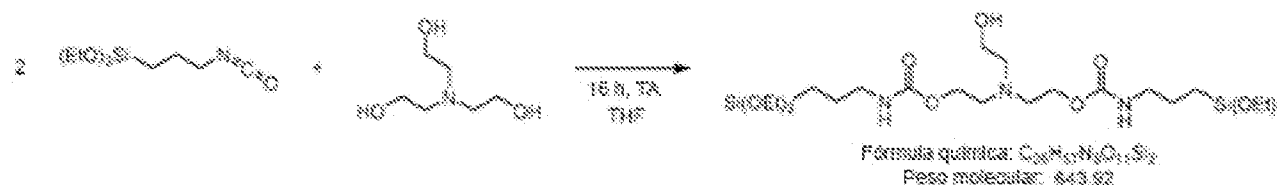
La mezcla de cauchos según la invención también es adecuada para otros componentes de neumáticos de vehículos, tales como, por ejemplo, en particular el perfil de pestaña, así como componentes internos del neumático. La mezcla de cauchos según la invención también es adecuada para otros artículos técnicos de goma, tales como, por ejemplo, fuelles, cintas transportadoras, muelles neumáticos, cinturones, correas o mangueras y suelas de zapatos.

La invención se explica a continuación con más detalle mediante ejemplos de realización.

El silano según la fórmula III) como ejemplo según la invención se produjo de la forma siguiente:

1. Producción de carbamato de (2-hidroxietyl)amino)-bis-(etil-(3-(trietoxisilil)propilo) según la fórmula IV)

IV)



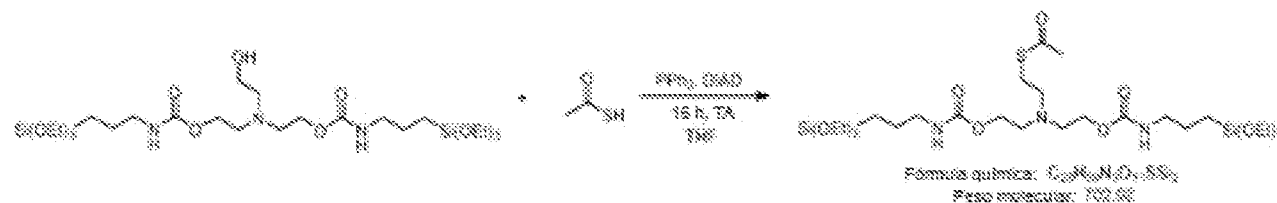
A una solución de trietanolamina (2,50 g, 16,8 mmol, 1,0 eq.) en THF (20 ml) se añadió gota a gota una solución de isocianato de trietoxipropilo (8,3 ml, 8,29 g, 33,5 mmol, 2,0 eq.) en THF (30 ml) a lo largo de un periodo de 30 minutos a TA en atmósfera de argón. Después la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche y el disolvente se eliminó a presión reducida.

Después de la purificación mediante cromatografía en columna en gel de sílice (80 g, DCM/MeOH al 5% → 20%), el compuesto objetivo se pudo aislar como un líquido incoloro (3,00 g, 4,7 mmol, 28%).

^1H -RMN ("resonancia magnética nuclear") (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7,07 (t, $J = 5,7$ Hz, 2 H, $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$), 4,28 (t, $J = 5,4$ Hz, 1 H, $-\text{OH}$), 3,95 (t, $J = 6,2$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$), 3,74 (c, $J = 7,0$ Hz, 12 H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 3,42 (c, $J = 6,3$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2,93 (c, $J = 7,0$ Hz, 4 H, $-\text{OC}(\text{O})\text{NHCH}_2-$), 2,70 (t, $J = 6,3$ Hz, 4 H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$), 2,59 (t, $J = 6,4$ Hz, 2 H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1,49 - 1,39 (m, 4 H, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,15 (t, $J = 7,0$ Hz, 18 H, $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 0,56 - 0,47 (m, 4 H, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$).

2. Producción del silano según la fórmula III) (carbamato de 2-tioacetyl-etyl)amino)-bis-(etil-(3-(trietoxisilil)propilo) según el esquema de síntesis según la fórmula V)

V)



A una solución de (carbamato de 2-hidroxietyl)amino)-bis-(etil-(3-(trietoxisilil)propilo)) (2,00 g, 3,1 mmol, 1,0 eq.) en THF (20 ml) se añadieron a 0 °C en atmósfera de argón trifenílfosfina (0,90 g, 3,4 mmol, 1,1 eq.) y éster diisopropílico

del ácido azodicarboxílico (DIAD) (0,7 ml, 0,69 g, 3,4 mmol, 1,1 eq.). Después se añadió gota a gota ácido tioacético (0,3 ml, 0,26 g, 3,4 mmol, 1,1 eq.) a la mezcla de reacción a 0 °C a lo largo de un periodo de 5 min. La mezcla de reacción se calentó a TA y se agitó a TA durante la noche. A continuación se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se recogió en ciclohexano (20 ml), formándose un precipitado blanco. El sólido cristalino resultante se separó por filtración y el disolvente del filtrado se eliminó a presión reducida.

Después de la purificación mediante cromatografía en columna en gel de sílice (120 g, ciclohexano/acetato de etilo 0% → 60%), el compuesto objetivo se pudo aislar como un aceite amarillo (1,15 g, 1,6 mmol, 53%).

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7,07 (t, *J* = 5,8 Hz, 2 H, -OC(O)NH-), 3,95 (t, *J* = 6,2 Hz, 4 H, -CH₂OC(O)NH-), 3,74 (c, *J* = 7,0 Hz, 12 H, -SiOCH₂CH₃), 2,97 - 2,91 (m, 4 H, -OC(O)NHCH₂-), 2,91 - 2,86 (m, 2 H, -CH₂SC(O)CH₃), 2,71 (t, *J* = 6,2 Hz, 4 H, -NCH₂CH₂OC(O)NH-), 2,67 - 2,61 (m, 2 H, -NCH₂CH₂S-), 2,32 (s, 3 H, -SC(O)CH₃), 1,49 - 1,40 (m, 4 H, -SiCH₂CH₂CH₂-), 1,15 (t, *J* = 7,0 Hz, 18 H, -SiOCH₂CH₃), 0,56 - 0,47 (m, 4 H, -SiCH₂CH₂CH₂-).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ 195,41, 156,09, 61,83, 57,65, 53,81, 52,54, 42,94, 30,50, 26,57, 22,96, 18,16, 7,14.

Análisis elemental (%) (calculado): C, 46,79 (47,91); H, 8,34 (8,47); N, 6,02 (5,99); S, 4,53 (4,57).

ESI-MS (ionización por electropulverización-espectrometría de masas) *m/z* (%): 702,7 [M+H]⁺ (100), 419,1 [M+Na]⁺ (11); 746,6 [M+HC(O)O]⁻ (100).

El silano producido según la fórmula III) se mezcla con una mezcla de cauchos según la invención que contiene al menos un caucho de dieno y al menos un ácido silícico como material de carga. Para ello se aplica preferentemente el silano según la fórmula III) previamente sobre un ácido silícico y después se añade de esta forma a la mezcla de cauchos.

La aplicación sobre ácido silícico se realiza, por ejemplo, de la forma siguiente:

A una suspensión de ácido silícico, por ejemplo ácido silícico granulado, en DMF se añade a temperatura ambiente una solución del silano según la fórmula III) en la proporción deseada de ácido silícico/silano disuelto en DMF. Se utilizan, por ejemplo, ácido silícico (VN3, empresa Evonik) y hasta 19,7 phf del silano según la fórmula III).

La suspensión resultante se agita, por ejemplo, durante la noche a 120 °C y a continuación se elimina el disolvente a presión reducida. Después de secar durante un día a alto vacío a 40 °C, el ácido silícico modificado así obtenido, dado el caso, se tritura con un mortero según la finura deseada. A continuación se seca, por ejemplo durante un día más a 40 °C a alto vacío.

La mezcla de cauchos según la invención se aplica, por ejemplo, en forma de una banda de rodadura preconformada de un neumático de vehículo (tal como se ha descrito anteriormente) sobre una pieza bruta de neumático y a continuación se vulcaniza con la misma.

La invención se explicará con más detalle utilizando ejemplos comparativos y de realización de mezclas de caucho, que se resumen en la tabla 1. Las mezclas comparativas se identifican con la letra V, las mezclas según la invención se identifican con la letra E. Los datos de cantidades de silanos en phf se refieren a la cantidad respectiva de ácido silícico.

La producción de la mezcla se realizó en condiciones habituales en varias etapas en una mezcladora de extrusión de doble tornillo. A partir de todas las mezclas se produjeron cuerpos de ensayo mediante vulcanización y con estos cuerpos de ensayo se determinaron las propiedades del material típicas de la industria del caucho.

Se utilizaron los siguientes procedimientos de ensayo para los ensayos descritos sobre cuerpos de ensayo:

- Norma: ISO 6502, ASTM D5289; par de torsión mínimo en el punto más bajo de la curva de vulcanización medido usando MDR (reómetro de troquel móvil).
- Norma: ISO 868, DIN 53 505; dureza Shore A a temperatura ambiente y 70 °C.
- Norma: ISO 4662, DIN 53 512; elasticidad de rebote a temperatura ambiente.
- Norma: ISO 37, ASTM D 412, DIN 53 504; alargamiento a la rotura a temperatura ambiente y densidad de energía de fractura a temperatura ambiente determinados en el ensayo de tracción, siendo la densidad de energía de fractura el trabajo requerido hasta la fractura, con respecto al volumen de la muestra.
- Norma: DIN 53 513; módulo de almacenamiento dinámico a un alargamiento del 0,15% (E'(0,15%)) a partir de una medición mecánica-dinámica a 55 °C.

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	E1	E2
NR TSR a)	phr	10	10	10
BR b)	phr	18	18	18
SSBR c)	phr	72	72	72
Ácido silícico d)	phr	85	85	85
Silano NXT e)	phf	10,2	-	-
Silano según la fórmula III e)	phf	-	19,6	9,8
TDAE	phr	35	35	35
ZnO	phr	2,5	2,5	2,5
Aditivos adicionales f)	phr	6,5	6,5	6,5
DPG	phr	2	2	2
CBS	phr	2	2	2
Azufre	phr	2	2	2
Valores de medición físicos	Unidad			
ML	dNm	4,9	2,1	1,9
Dureza Shore A TA	ShA	63,4	66,4	59,7
Dureza Shore A 70 °C	ShA	62,2	61	59,1
Elasticidad de rebote TA	%	36,3	26,6	29,9
Alargamiento a la rotura TA (S3)	%	244	491	613
Densidad de energía de fractura (S3)	J/cm ³	13	29	39
Módulo de almacenamiento dinámico (E'(0,15%)) 55 °C	MPa	10,5	10,1	10,8

a) NR TSR: Caucho natural.

b) BR: Polibutadieno: Europrene Neocis BR 40, empresa Polimeri.

c) SSBR: copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución del estado de la técnica con grupos hidroxilo, Nipol® NS 612, empresa Zeon Corporation.

d) ácido silícico: VN3, empresa Evonik.

e) El silano se presilanizó/se hizo reaccionar en la cantidad apropiada (50% y 100% de reemplazo equimolar para el NXT de referencia, 3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano, empresa Momentive) con el ácido silícico mencionado en una etapa separada. Se añadieron ácido silícico y silano al proceso de mezclado conjuntamente como un material de carga modificado.

f) Aditivos adicionales: agentes antienviejecimiento / agentes protectores contra el ozono / ácido esteárico.

5

Las formulaciones E1 y E2 según la invención (que contienen el silano según la invención según la fórmula III)) muestran una elasticidad de rebote TA reducida en comparación con la mezcla de referencia V1 para el mismo módulo de almacenamiento dinámico E'(0,15%). Estas propiedades muestran al experto una mejora en el comportamiento de agarre en el uso en neumáticos. Mientras que V1 y E1 tienen aproximadamente la misma dureza Shore A a TA y 70

°C, en E2 se puede observar una reducción de estos valores. Además, el aumento del alargamiento a la rotura y la densidad de energía de fractura indican una durabilidad y una resistencia al desgarro mejoradas. Además, se espera una procesabilidad mejorada para E1 y E2 debido a una S' reducida para ML. Estas propiedades muestran claramente la ventaja de los silanos según la invención frente al estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Silano según la fórmula II):

II) $((R^1)_oSi-R^2-X-R^2)_2Y-R^2-S-R^3$

en la que $o = 3$ y los restos R^1 pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con 6 a 20 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, grupos alqueno con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquino con 2 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, haluros o

grupos alquilpoliéter $-O-(R^6-O)_r-R^5$, en los que R^6 son iguales o diferentes y son grupos hidrocarburo C_1-C_{30} con puente ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, r es un número entero de 1 a 30, y R^5 son grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo terminales, sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados,

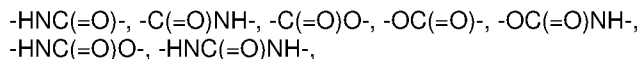
o dos R^1 forman un grupo dialcoxi cíclico con 2 a 10 átomos de carbono, o dos o más silanos según la fórmula II) pueden estar unidos por puente por medio de restos R^1 ; y

en la que los restos R^2 pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes y son grupos alqueno lineales con 1 a 20 átomos de carbono; y

en la que el grupo R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo $-C(=O)-R^4$ o un grupo $-SiR^8_3$, en los que R^4 y R^8 se seleccionan de entre grupos alquilo C_1-C_{20} , grupos cicloalquilo C_4-C_{10} , grupos arilo C_6-C_{20} , grupos alqueno C_2-C_{20} y grupos aralquilo C_7-C_{20} y R^8 adicionalmente de entre grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con 6 a 20 átomos de carbono;

y en la que Y es un átomo de nitrógeno trivalente (N);

y en la que los grupos X pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre los grupos



y en la que el silano también puede estar presente en forma de oligómeros producidos por hidrólisis y condensación de silanos de fórmula II).

2. Silano según la reivindicación anterior, caracterizado por que los restos R^2 son restos alqueno lineales con 2 a 10 átomos de carbono, de forma particularmente preferida 2 a 5 átomos de carbono.

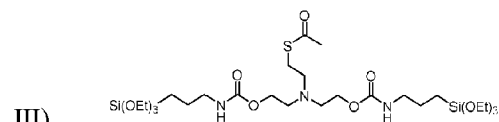
3. Silano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grupo R^3 es un grupo $-C(=O)-R^4$, en el que R^4 se selecciona de entre grupos alquilo C_1-C_{20} , preferentemente grupos alquilo C_1-C_7 .

4. Silano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los restos R^1 son independientemente entre sí iguales o diferentes y son grupos alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o haluros.

5. Silano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los restos R^1 dentro de un grupo sililo $(R^1)_oSi-$ son iguales y son grupos alcoxi con 1 o 2 átomos de carbono, es decir, grupos metoxi o grupos etoxi, de forma muy particularmente preferida grupos etoxi.

6. Silano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que X es un grupo $-OC(=O)NH-$ o $-HNC(=O)O-$.

7. Silano según la reivindicación 1, caracterizado por que presenta la fórmula III) siguiente:



8. Ácido silícico modificado con al menos un silano según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 al menos en su superficie.

9. Mezcla de cauchos que contiene al menos un silano según una de las reivindicaciones 1 a 7 y/o al menos un ácido silícico según la reivindicación 8.

10. Neumático de vehículo que contiene la mezcla de cauchos según la reivindicación 9 en al menos un componente.

11. Procedimiento para producir un silano según la fórmula II)-a),
II)-a) $((R^1)_oSi-R^2-(H)NC(=O)O-R^2)_2N-R^2-S-R^3$,
comprendiendo el procedimiento al menos las etapas de procedimiento siguientes:

- a) Proporcionar una sustancia $(R^1)_oSi-R^2-N=C=O$;
- b) Proporcionar una sustancia $(HO-R^2)_3N$;
- c) Hacer reaccionar dos equivalentes de la sustancia de la etapa a) con la sustancia de la etapa b) para dar $((R^1)_oSi-R^2-(H)NC(=O)O-R^2)_2N-R^2-OH$;
- 5 d) Proporcionar una sustancia R^3-SH ;
- e) Hacer reaccionar un equivalente de la sustancia de la etapa c) con un equivalente de la sustancia de la etapa d) para dar
II)-a) $((R^1)_oSi-R^2-(H)NC(=O)O-R^2)_2N-R^2-S-R^3$;
- f) Purificar opcionalmente el silano obtenido en la etapa e),
- 10 en las que R^1 , R^2 y R^3 , así como o son tal como se definen en la reivindicación 1.