ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901902091A1

Publication Date

20120623

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

METODO PER LA PREPARAZIONE DI UNA MESCOLA PER BATTISTRADA

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo: "METODO
PER LA PREPARAZIONE DI UNA MESCOLA PER BATTISTRADA"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

con sede: 10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: BOTTI Francesco, CANTONETTI Veronica, PRIVITERA Davide

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la preparazione di una mescola per battistrada.

Come è noto, una parte della ricerca nel campo dei pneumatici è concentrata all'ottenimento di battistrada che presentino sempre migliori prestazioni in termini di tenuta sul bagnato, resistenza al rotolamento e resistenza all'usura.

Mentre risulta possibile migliorare le tre sopra caratteristiche riportate indipendentemente dall'altra, maggiori difficoltà si riscontrano nell'ottenere miglioramento contemporaneo di tutte e tre le caratteristiche senza, quindi, che il miglioramento di una porti ad un peggioramento di una o di tutte e due le altre. Inoltre, va considerato che il miglioramento caratteristiche di cui sopra non può provocare un aumento della viscosità della mescola in preparazione, onde evitare di compromettere la processabilità della mescola stessa.

A tale riguardo, da tempo è noto l'utilizzo della silice come carica rinforzante nelle mescole per battistrada. La silice viene utilizzata in sostituzione parziale o totale del nero di carbonio. La scelta di utilizzo della silice è dettata dai vantaggi in termini di resistenza al rotolamento e di tenuta sul bagnato che comporta.

La silice viene utilizzata in combinazione con i leganti silanici, i quali legandosi ai gruppi silanolici inibiscono la formazione di legami idrogeno tra particelle di silice ed, al tempo stesso, aggraffano chimicamente la silice alla base polimerica.

Da tempo sono noti i vantaggi che l'utilizzo dell'ottiloleato e della combinazione di polimeri SBR a basso e a alto
peso molecolare comporta in termini rispettivamente di
prestazioni in condizioni invernali e di resistenza
all'abrasione.

Inoltre, una classe molto interessante di leganti silanici è stata trovata essere quella dei trialcossimercaptoalchil-silani, soprattutto per merito dei vantaggi che offrono relativamente sia alla riduzione della resistenza al rotolamento sia alla riduzione della emissione di sostanze volatili.

In particolare, il composto sotto riportato è quello risultato maggiormente efficace.

SH (CH₂)₃Si (OCH₂CH₃) (O (CH₂CH₂O)₅ (CH₂)₁₃CH₃)₂

Tuttavia, è stato verificato che il contemporaneo utilizzo di questi ingredienti non riesce ad ottenere i vantaggi che gli stessi presi singolarmente riescono ad impartire alle mescole. In particolare, l'utilizzo dei trialcossimercaptoalchil-silani sebbene conferisca dei miglioramenti alla mescola in termini di resistenza al rotolamento e di emissione di idrocarburi, al contempo può vantaggi ottenibili dall'uso compromettere i di altri ingredienti in termini di resistenza all'abrasione.

Era, quindi, sentita l'esigenza di poter disporre di un metodo per la preparazione di una mescola per battistrada in grado di poter risolvere i problemi dell'arte nota.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente realizzato un metodo per la preparazione di una mescola per battistrada in grado di soddisfare l'esigenza sopra riportata.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la preparazione di una mescola in gomma comprendente una miscelazione di almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, silice, una prima tipologia di legante silanico, una seconda tipologia di legante silanico; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che detta seconda tipologia di legante silanico è aggiunto alla mescola in preparazione dopo che detta prima tipologia di legante silanico ha reagito con detta silice.

Preferibilmente, detta prima tipologia di legante

silanico è un trialcossimercaptoalchil-silano e detta seconda tipologia di legante silanico è un mercaptosilano protetto come tioestere.

Preferibilmente, detto metodo comprende una prima fase di impasto in cui una mescola in lavorazione comprende almeno detta base polimerica a catena insatura reticolabile, da 50 a 250 phr di detta silice e da 2 a 30 phr di detto trialcossimercaptoalchil-silano, una seconda fase di impasto in cui alla mescola in preparazione proveniente da detta prima fase di impasto viene aggiunto da 2 a 15 phr di detto mercaptosilano protetto come tioestere, ed una fase finale di impasto in cui sono aggiunti degli agenti di vulcanizzazione.

Preferibilmente, detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende da 20 a 60 phr di una miscela polimerica di S-SBR avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-70% ed essendo composta da un 20-40% di una prima frazione a peso molecolare medio compreso tra $50-100 \times 10^3$ e presentante una distribuzione del peso molecolare $\leq 1,5$, e da un 80-60% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra $800-1500 \times 10^3$ e presentante una distribuzione del peso molecolare $\leq 3,0$.

Preferibilmente, detta base polimerica comprende inoltre da 10 a 50 phr di E-SBR o S-SBR e da 0 a 20 phr di BR. La dicitura S-SBR sta ad indicare una gomma stirene-butadiene

ottenuta in soluzione, mentre la dicitura E-SBR sta ad indicare una gomma stirene-butadiene ottenuta in emulsione.

Preferibilmente, nella detta prima fase di impasto vengono aggiunti alla mescola almeno 2 phr di un estere plasticizzante, più preferibilmente ottil-oleato.

Preferibilmente, detto trialcossimercaptoalchil-silano ha formula generale (I)

$$R^{1}R^{2}Si-R^{3}-SH \tag{I}$$

in cui

R¹ rappresenta un gruppo alcossilico lineare ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio, R² rappresenta un gruppo alcossilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio o -O-(Y-O)m4-X, (Y rappresenta un gruppo idrocarburo divalente lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 20 atomi di carbonio, X rappresenta un gruppo alchilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 9 atomi di carbonio, and m4 rappresenta un numero da 1 a 40), R³ rappresenta un gruppo alchilenico lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo, avente da 1 a 12 atomi di carbonio.

Preferibilmente, detto trialcossimercaptoalchil-silano è un trialcossimercaptopropil-silano

Preferibilmente, il trialcossimercaptopropil-silano ha formula generale (II)

$$SH (CH2)3SiR4R52 (II)$$

in cui:

 $R^5 \approx -O(CH_2CH_2O)_5(CH_2)_{13}CH_3$

Preferibilmente, detto mercaptosilano protetto come tioestere ha formula generale (III)

$$R_{x}^{6}R_{y}^{7}R_{z}^{8}SiR_{z}^{9}SCOR_{z}^{10}$$
 (III)

in cui:

rappresenta un atomo o un gruppo monovalente selezionato tra -Cl, -Br, $R^{11}O$ -, $R^{11}C$ (=0)0-, $R^{11}R^{12}C$ =NO-, $R^{11}R^{12}CNO$ -, $R^{11}R^{12}N$ - e -(OSi $R^{11}R^{12}$)_h(OSi $R^{11}R^{12}R^{13}$) dove R^{11} , R^{12} and R¹³ ognuno uguale o differente dagli due e rappresenta un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e h rappresenta un numero da 1 a 4; R⁷ o è uquale a R⁶, o un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; R8 è o uguale a R^6 e/o R^7 , o un atomo di idrogeno or $-[O(R^{14}O)_{i}]O$, 5 dove R^{14} rappresenta un gruppo alchilene avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e j rappresenta un numero intero da 1 a 4; R9 rappresenta un gruppo idrocarburo divalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; R¹⁰ rappresenta un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; x, y and z rappresentano numeri interi che soddisfano le sequenti relazioni x+y+2z=3, 0<x<3, 0<y<2 and 0<z<1.

Preferibilmente, il mercaptosilano protetto come tioestere ha la formula di struttura

(CH₃CH₂O)₃Si (CH₂)₃SCO (CH₂)₆CH₃

Di seguito sono riportati degli esempi a scopo esplicativo e non limitativo per una migliore comprensione della presente invenzione.

ESEMPI

Sono state realizzate tre mescole di confronto (Mescole A - C) ed una mescola secondo i dettami della presente invenzione (Mescola D). In particolare, la Mescola A è relativa ad una mescola standard per battistrada con caratteristiche riconosciute essere soddisfacenti, la Mescola B è relativa ad una mescola in cui sono stati aggiunti meramente gli ingredienti che singolarmente conferiscono particolari vantaggi e la mescola C è relativa ad una mescola in cui le due tipologie di leganti silanici sono stati aggiunti alla mescola contemporaneamente.

Ognuna delle mescole è stata successivamente sottoposta a valutazioni delle caratteristiche relative alla tenuta sul bagnato, alle prestazioni invernali, alla resistenza al rotolamento, alla resistenza all'usura, alla viscosità e all'emissione di idrocarburi.

Le mescole descritte negli esempi vengono ottenute secondo la procedura sotto riportata:

- preparazione delle mescole -

(la fase di impasto)

In un miscelatore con rotori tangenziali e di volume

interno compreso tra 230 e 270 litri sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione, la base polimerica reticolabile, la Silice, il legante silanico e l'olio, raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 66-72%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto, e la miscela formatasi è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 140-160°C.

(2a fase di impasto)

La miscela ottenuta dalla precedente fase è stata nuovamente lavorata in miscelatore azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto e, successivamente, scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 130-150°C. Per quanto riguarda la Mescola D, in questa seconda fase di impasto è stata aggiunta la seconda tipologia di legante silanico.

(3a fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase è stato aggiunto il sistema di vulcanizzazione raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 63-67%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 20-40 giri/minuto, e la miscela formatasi è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 100-110°C.

In Tabella I sono riportate le composizioni delle cinque

mescole in phr.

TABELLA I

	А	В	С	D
E-SBR	70	35	35	35
BR	30	30	30	30
LMW S-SBR		35	35	35
SILICE	100	180	180	180
SILANO	10			
Trialcossimercaptoalchil-		18	18	18
silano				
mercaptosilano protetto			8*	8**
come tioestere				
OLIO	30	35	35	35
Ottil-oleato		15	15	15

- * sta ad indicare che gli 8 phr del mercaptosilano protetto come tioestere sono stati aggiunti nella prima fase di impasto contemporaneamente al Trialcossimercaptoalchil-silano.
- ** sta ad indicare che gli 8 phr del mercaptosilano protetto come tioestere sono stati aggiunti nella seconda fase di impasto.

LMW S-SBR è una gomma avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20- 70% ed è composta da

- un 20-40% di una prima frazione a peso molecolare medio compreso tra $50-100 \times 10^3$ e presentante una distribuzione del

peso molecolare <1,5, e

- un 80-60% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra $800-1500 \times 10^3$ e presentante una distribuzione del peso molecolare <3,0.

SILICE è commercializzata con il codice 1115 dalla società RHODIA e presenta un area superficiale 110 m^2/q .

SILANO è un agente legante silanico commercializzato con il nome SI75 dalla società DEGUSSA.

- Il Trialcossimercaptoalchil-silano è di formula (I)
- Il Mercaptosilano protetto come tioestere è di formula (CH₃CH₂O)₃Si (CH₂)₃SCO (CH₂)₆CH₃

Come sopra preannunciato, le mescole A-D sono state sottoposte ad una serie di test per poterne valutare la tenuta sul bagnato, le prestazioni invernali, la resistenza al rotolamento, la resistenza all'usura, la viscosità e l'emissione di idrocarburi i cui valori sono indicizzati ai valori della mescola A.

In particolare, sono stati misurati secondo la norma ASTM D5992 i valori di E' a -20°C per valutare le prestazioni invernali e di TanD a differenti temperature in accordo con la norma ASTM D5992 per valutare la tenuta sul bagnato e la resistenza al rotolamento.

La resistenza all'abrasione è stata ottenuta in accordo con la norma DIN 53 516, mentre la viscosità è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646.

In Tabella II sono riportati i valori delle caratteristiche indicizzati alla Mescola A.

TABELLA II

	А	В	С	D
Tenuta sul bagnato (↑)	100	110	110	110
Prestazioni di inverno (1)	100	100	100	100
Resistenza all'abrasione (1)	100	95	100	100
Resistenza al rotolamento (1)	100	108	100	108
Viscosita′ (↓)	100	125	100	100
Emissione di idrocarburi (↓)	100	60	70	70

- (\uparrow) indica che maggiore è il valore indicizzato, migliori sono le prestazioni.
- (\downarrow) indica che minore è il valore indicizzato, migliori sono le prestazioni.

Come è possibile notare dai dati di Tabella II, la mescola ottenuta con il metodo oggetto della presente invenzione (Mescola D) presenta un miglioramento complessivo delle caratteristiche rispetto a quanto mostrato dalle mescole di confronto B e C.

La metodica applicata alla preparazione della Mescola D, in cui le due tipologie di leganti silanici sono state aggiunte alla mescola in due distinte fasi di impasto, rappresenta una preferita forma di realizzazione, senza escludere però la possibilità che le due tipologie di leganti silanici vengano aggiunte nella medesima fase di impasto ma in tempi differenti.

RIVENDICAZIONI

- 1. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma comprendente una miscelazione di almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, silice, una prima tipologia di legante silanico, una seconda tipologia di legante silanico; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che detta seconda tipologia di legante silanico è aggiunto alla mescola in preparazione dopo che detta prima tipologia di legante silanico ha reagito con detta silice.
- 2. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta prima tipologia di legante silanico è un trialcossimercaptoalchil-silano e detta seconda tipologia di legante silanico è un mercaptosilano protetto come tioestere.
- 3. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto metodo comprende una prima fase di impasto in cui una in lavorazione comprende almeno detta mescola polimerica a catena insatura reticolabile, da 50 a 250 phr di detta silice da 2 30 phr di trialcossimercaptoalchil-silano, una seconda fase di impasto in cui alla mescola in preparazione proveniente da detta prima fase di impasto viene aggiunto da 2 a 15 phr di detto mercaptosilano protetto come tioestere, ed una fase

finale di impasto in cui sono aggiunti degli agenti di vulcanizzazione.

- 4. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende da 20 a 60 phr di una miscela polimerica di S-SBR avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-70% ed essendo composta da un 20-40% di una prima frazione a peso molecolare medio compreso tra $50-100\times10^3$ e presentante una distribuzione del peso molecolare $\leq 1,5$, e da un 80-60% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra $800-1500\times10^3$ e presentante una distribuzione del peso molecolare <3,0.
- 5. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detta base polimerica comprende da 10 a 50 phr di E-SBR o S-SBR e da 0 a 20 phr di BR.
- 6. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che nella detta prima fase di impasto vengono aggiunti alla mescola almeno 2 phr di un estere plasticizzante.
- 7. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che detto estere plasticizzante è ottil-oleato.
 - 8. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma

secondo una delle rivendicazioni da 2 a 7, caratterizzato dal fatto che detto trialcossimercaptoalchil-silano ha formula generale (I)

$$R^{1}R^{2}_{2}Si-R^{3}-SH \tag{I}$$

in cui

R¹ rappresenta un gruppo alcossilico lineare ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio, R² rappresenta un gruppo alcossilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio o -O-(Y-O)m4-X, (Y rappresenta un gruppo idrocarburo divalente lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 20 atomi di carbonio, X rappresenta un gruppo alchilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 9 atomi di carbonio, and m4 rappresenta un numero da 1 a 40), R³ rappresenta un gruppo alchilenico lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo, avente da 1 a 12 atomi di carbonio.

- 9. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che detto trialcossimercaptoalchil-silano è un trialcossimercaptopropil-silano.
- 10. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il trialcossimercaptopropil-silano ha formula generale (II) $SH(CH_2)_3SiR^4R^5_2 \qquad (II)$

in cui:

 R^4 è $-OCH_2CH_3$, e

 $R^5 \ \dot{e} \ -O(CH_2CH_2O)_5(CH_2)_{13}CH_3$

11. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni da 2 a 9, caratterizzato dal fatto che detto mercaptosilano protetto come tioestere ha formula di struttura (III)

$$R_{x}^{6}R_{y}^{7}R_{z}^{8}SiR_{z}^{9}SCOR_{z}^{10}$$
 (III)

in cui:

R⁶ rappresenta un atomo o un gruppo monovalente selezionato tra -Cl, -Br, $R^{11}O$ -, $R^{11}C$ (=0)0-, $R^{11}R^{12}C$ =NO-, $R^{11}R^{12}CNO-$, $R^{11}R^{12}N-$ e - (OSi $R^{11}R^{12}$)_h (OSi $R^{11}R^{12}R^{13}$) dove R^{11} , R^{12} and R¹³ ognuno uguale o differente dagli due e rappresenta un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e h rappresenta un numero da 1 a 4; R^7 o è uguale a R^6 , o un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; R^8 è o uquale a R^6 e/o R^7 , o un atomo di idrogeno or $-[O(R^{14}O)_{1}]O,5$ dove R^{14} rappresenta un gruppo alchilene avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e j rappresenta un numero intero da 1 a 4; R9 rappresenta un gruppo idrocarburo divalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; R10 rappresenta un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; x, y and z rappresentano numeri interi che soddisfano le sequenti relazioni x+y+2z=3, 0<x<3, 0<y<2 and 0<z<1.

12. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che detto mercaptosilano protetto come tioestere ha la formula di struttura

 $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$

- 13. Mescola per battistrada caratterizzata di essere stata realizzata con il metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.
- 14. Battistrada realizzato mediante una mescola secondo la rivendicazione 13.
- 15. Pneumatico comprendente un battistrada secondo la rivendicazione 14.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO

CLAIMS

- 1. Method for producing rubber compound comprising a mixing of at least one cross-linkable unsaturated-chain polymer base, silica, a first type of silane coupling agent, a second type of silane coupling agent; said method being characterised in that said second type of silane coupling agent is added to the compound being produced after that said first type of silane coupling agent has reacted with said silica.
- 2. Method for producing rubber compound according to claim 1, characterised in that said first type of silane coupling agent is a trialkoxymercaptoalkyl-silane and said second type of silane coupling agent is a mercaptosilane protected as thioester.
- 3. Method for producing rubber compound according to claim 2, characterised in that said method comprises a first mixing step, wherein a compound being produced comprises at least said cross-linkable unsaturated-chain polymer base, 50 to 250 phr of said silica, and 2 to 30 phr of said trialkoxymercaptoalkyl-silane, a second mixing step, wherein 2 to 15 phr of said mercaptosilane protected as thioester is added to the compound being prepared coming from said first mixing step, and a final mixing step, wherein curing agents are added.
 - 4. Method for producing rubber compound according to

- claim 3, characterised in that said cross-linkable unsaturated-chain polymer base comprises 20 to 60 phr of a S-SBR having a styrene content ranging from 25 to 45% and a vinyl content ranging from 20 to 70% and consisting of a 20-40% of a first fraction with average molecular weight ranging from 50 to 100×10^3 and presenting a distribution of the molecular weight ≤ 1.5 , and of a 80-60% of a second fraction with average molecular weight ranging from 800 to 1500×10^3 and presenting a distribution of the molecular weight < 3.0.
- 5. Method for producing rubber compound according to claim 4, characterised in that said cross-linkable unsaturated-chain polymer base comprises 10 to 50 phr of E-SBR or S-SBR and 0 to 20 phr of BR.
- 6. Method for producing rubber compound according to claim 5, characterised in that during said first mixing step at least 2 phr of a plasticising ester are added to the compound.
- 7. Method for producing rubber compound according to claim 6, characterised in that said plasticising ester is octyl-oleate.
- 8. Method for producing rubber compound according to any of the claims from 2 to 7, characterised in that said trialkoxymercaptoalkyl-silane has general formula (I)

$$R^{1}R^{2}_{2}Si-R^{3}-SH \tag{I}$$

wherein

R¹ represents a linear, cyclic or branched alkoxyl group having 1 to 8 carbon atoms, R² represents a linear, cyclic or branched alkoxyl group having 1 to 8 carbon atoms or -O-(Y-O)m4-X (Y representing a linear, cyclic or branched saturated or unsaturated divalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, X representing a linear, cyclic or branched alkyl group having 1 to 9 carbon atoms, and m4 representing a number of 1 to 40), R³ represents a linear, cyclic or branched saturated or unsaturated alkylene group having 1 to 12 carbon atoms.

- 9. Method for producing rubber compound according to claim 8, characterised in that said trialkoxymercaptoalkylsilane is a trialkoxymercaptopropyl-silane.
- 10. Method for producing rubber compound according to claim 9, characterised in that said trialkoxymercaptoalkylsilane has the formula (II)

$$SH(CH_2)_3SiR^4R^5_2$$
 (II)

wherein:

 R^4 is $-OCH_2CH_3$, and

 R^5 is $-O(CH_2CH_2O)_5(CH_2)_{13}CH_3$

11. Method for producing rubber compound according to any of the claims from 2 to 9, characterised in that said mercaptosilane protected as thioester has the structural formula (III)

$$R_x^6 R_y^7 R_z^8 SiR^9 SCOR^{10}$$
 (III)

wherein:

R⁶ represents an atom or a monovalent group selected from -Cl, -Br, $R^{11}O$ -, $R^{11}C$ (=0) O-, $R^{11}R^{12}C$ =NO-, $R^{11}R^{12}C$ NO-. $R^{11}R^{12}N$ - and -(OSi $R^{11}R^{12}$)_h(OSi $R^{11}R^{12}R^{13}$) (R^{11} , R^{12} and R^{13} representing the same atom or group or different atoms or groups and each representing hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms, and h representing a number of 1 to 4); R⁷ represents an atom or a group represented by R⁶, hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms; R⁸ represents an atom or a group represented by R⁶ or R⁷, hydrogen atom or $-[O(R^{14}O)_{i}]0.5$ (R^{14} representing an alkylene group having 1 to 18 carbon atoms, and j representing an integer of 1 to 4); R^9 represents a divalent hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms; R¹⁰ represents a monovalent hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms; x, y and z represent numbers satisfying relations of x+y+2z=3, 0<x<3, 0<y<2 and 0<z<1.

12. Method for producing a rubber compound according to claim 11, characterised in that said mercaptosilane protected as thioester has a the structural formula

(CH₃CH₂O)₃Si (CH₂)₃SCO (CH₂)₆CH₃

- 13. Tread compound characterised in that it is produced by the method as claimed in any of the previous claims.
- 14. Tread produced with a compound as claimed in claim 13.
 - 15. Tyre comprising a tread as claimed in claim 14.