

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 033**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C09J 147/00 (2006.01)
C09J 107/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2020** **E 20165486 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023** **EP 3730498**

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 102019206000

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2024

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;
JÜRGES, JAANA;
DAVIN, JULIEN y
SCHÖFFEL, JULIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 972 033 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

5 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.

10 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.

15 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 $x > 0$ 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.

A partir de los documentos DE 2536674 C3 y DE 2255577 C3, por ejemplo, se desprenden silanos que se unen a polímeros y ácido silícico conocidos en el estado de la técnica. A este respecto, el ácido silícico se une al polímero o a los polímeros por medio de silanos de este tipo, denominados bifuncionales.

25 En el estado de la técnica también se conocen silanos que solo se unen a ácido silícico. Por ejemplo, el documento WO 2012092062 A1 divulga silanos "no reactivos con polímeros" de este tipo en combinación con silanos bifuncionales. Los silanos "no reactivos con polímeros" presentan dos grupos sililo activos como material de carga, entre los que está dispuesto como grupo espaciador un grupo alquileo o también un anillo de benceno.

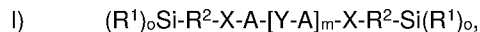
30 También en el documento EP 1085045 B1 se divulgan silanos que se unen solo a ácido silícico.

35 El documento WO 2019/001822 A1 divulga un silano, una mezcla de cauchos que contiene el silano y un neumático de vehículo que presenta la mezcla de cauchos en al menos un componente, logrando así una mejora en la rigidez y, por lo tanto, en los predictores de manejabilidad de la mezcla de cauchos en comparación con el estado de la técnica, en particular para su uso en neumáticos de vehículos.

40 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.

45 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.

50 El silano según la invención presenta la fórmula I) siguiente:



55 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

60 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 $-C_{13}H_{27}$

65 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 formado por grupos alquileo lineales y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquileo con 4 a 12 átomos de carbono, grupos arileno con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquenileno con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinileno con 2 a 20 átomos de carbono y grupos aralquileo con 7 a 20 átomos de carbono; y

10 en la que los grupos X pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y 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-, -R³NC(=O)NR³-, -R³NC(=NR³)NR³-, -R³NC(=S)NR³-, pudiendo ser los restos R³ 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, grupos cicloalquilo con 4 a 12 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono y grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos un R³ dentro de cada grupo X sea un átomo de hidrógeno; y

20 en la que los grupos A dentro de una molécula pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y son grupos aromáticos; y en la que los grupos Y independientemente entre sí dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre los grupos -HNC(=O)- y -C(=O)NH-;

y en la que m es igual a 1 o 2; y en la que el silano también puede estar presente en forma de oligómeros producidos por hidrólisis y condensación de silanos de fórmula I).

25 En comparación con los silanos conocidos por el estado de la técnica, el silano según la invención presenta el grupo -R²-X-A-[Y-A]_m-X-R²-, un grupo espaciador rígido, comparativamente largo y polar entre los dos grupos sililo, que comprende en particular al menos un grupo aromático A y al menos dos unidades de enlace X. 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 optimizado, que podría atribuirse en particular al grupo aromático A presente en combinación con las dos unidades de enlace X dentro del grupo espaciador. 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 según la invención presenta, entre otras cosas, un comportamiento de manejabilidad mejorado.

35 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 al neumático de vehículo según la invención, así como al proceso de producción, a menos que se indique expresamente lo contrario.

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

45 Tal como se muestra en la fórmula I), el silano según la invención es un silano reactivo como material de carga que no se une a polímeros y que presenta dos grupos sililo y un grupo espaciador comparativamente rígido, largo y polar entre los grupos sililo con al menos un grupo aromático A y dos unidades de enlace X.

50 En la fórmula I) m puede adoptar los valores 1 o 2. Por lo tanto, la agrupación [Y-A] puede estar presente un número correspondiente de veces en la molécula con m igual a 1 o 2, siendo el grupo o los grupos A independientes del grupo aromático A presente de forma indispensable según la fórmula. Y representa una unidad de enlace, por lo que los Y pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes en el caso de m igual a 2.

Según la invención, m es igual a 1 o 2.

55 Según una forma de realización no según la invención, m es igual a 0, es decir, m = 0. Una molécula de este tipo es comparativamente fácil de producir, estando presente la esencia de la molécula, es decir, la combinación anteriormente descrita del grupo aromático A con los enlaces X, en el grupo espaciador, de forma que de esta manera se proporciona ya un silano novedoso con una estructura de aramida rígida, con el que se pueden lograr, en particular, propiedades optimizadas en la mezcla de cauchos. A este respecto, el silano podría unirse eventualmente de forma reversible a la superficie del ácido silícico mediante enlaces de puente de hidrógeno gracias al grupo espaciador polar.

60 Según una forma de realización preferida de la invención, m es igual a 1, es decir, preferentemente m = 1. Una molécula de este tipo es un silano novedoso con una estructura de aramida rígida y presenta adicionalmente una unidad de enlace Y y otro grupo aromático A, con lo que puede optimizarse aún más las propiedades en la mezcla de cauchos según la invención. Se obtienen las ventajas mencionadas anteriormente con respecto a las propiedades, mientras que simultáneamente aumenta la probabilidad de unión de ambos grupos sililo a una superficie de ácido silícico.

65

- 5 Según otra forma de realización preferida de la invención, m es igual a 2, es decir, preferentemente $m = 2$. Una molécula de este tipo es un silano novedoso con una estructura de aramida rígida y presenta adicionalmente dos unidades de enlace Y y otros dos grupos aromáticos A, con lo que puede optimizarse aún más las propiedades de la mezcla de cauchos según la invención. Se obtienen las ventajas mencionadas anteriormente con respecto a las propiedades, mientras que simultáneamente aumenta aún más la probabilidad de unión de ambos grupos sililo a una superficie de ácido silícico.
- 10 Los grupos X se seleccionan, tal como se expone con respecto a la fórmula I), de entre los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , -C(=O)O- , -OC(=O)- , -OC(=O)NH- , -HNC(=O)O- , -HNC(=O)NH- , $\text{-R}^3\text{NC(=O)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=NR}^3\text{)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=S)NR}^3\text{-}$, en los que los restos R^3 dentro del grupo X pueden ser 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, grupos cicloalquilo con 4 a 12 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquenoilo con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquiniilo con 2 a 20 átomos de carbono y grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos un R^3 dentro de cada grupo X sea un átomo de hidrógeno.
- 15 Los grupos -HNC(=O)- y -C(=O)NH- son grupos amida de ácido carboxílico, y las dos notaciones diferentes pretenden expresar las posibles conectividades dentro de la molécula. Por lo tanto, es posible que el átomo de nitrógeno del grupo X en la forma de realización de amida de ácido se una al grupo aromático A o al resto R^2 .
- 20 Los grupos -C(=O)O- y -OC(=O)- son grupos éster, reflejando en este caso las dos notaciones de forma análoga a los grupos amida de ácido las diferentes conectividades con respecto a A y R^2 .
- Los grupos -OC(=O)NH- y -HNC(=O)O- son grupos uretano, reflejando en este caso las dos notaciones de forma análoga a los grupos amida de ácido las diferentes conectividades con respecto a A y R^2 .
- 25 El grupo $\text{-R}^3\text{NC(=O)NOR}^3\text{-}$ representa un grupo urea, en el que al menos uno de los restos R^3 es un átomo de hidrógeno.
- El grupo $\text{-R}^3\text{NC(=NO}^3\text{)NOR}^3\text{-}$ representa un grupo guanidina, en el que al menos uno de los restos R^3 es un átomo de hidrógeno.
- 30 El grupo $\text{-R}^3\text{NC(=S)NOR}^3\text{-}$ representa un grupo tiourea, en el que al menos uno de los restos R^3 es un átomo de hidrógeno.
- 35 Preferentemente, cada uno de los R^3 del grupo X es un átomo de hidrógeno.
- En el caso en el que R^3 sea un resto orgánico, R^3 se selecciona de forma particularmente preferida de entre restos alquilo con 1 a 7 átomos de carbono o restos aromáticos con 6 a 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, un resto fenilo.
- 40 Los grupos X se seleccionan preferentemente de entre los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , -OC(=O)NH- , -HNC(=O)O- , $\text{-R}^3\text{NC(=O)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=NR}^3\text{)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=S)NR}^3\text{-}$, y concretamente con la condición mencionada anteriormente para R^3 .
- 45 Los grupos X se seleccionan de forma particularmente preferida de entre los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , -OC(=O)NH- , -HNC(=O)O- , $\text{-R}^3\text{NC(=O)NR}^3\text{-}$, a su vez preferentemente de entre los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , $\text{-R}^3\text{NC(=O)NO}^3\text{-}$.
- 50 Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, al menos un X es un grupo urea -HNC(=O)NH- (siendo cada $\text{R}^3 =$ átomo de hidrógeno).
- Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, las dos X dentro de una molécula son iguales y son un grupo urea -HNC(=O)NH- .
- 55 Tal como se expone con respecto a la fórmula I), los grupos Y dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre los grupos -HNC(=O)- y -C(=O)NH- .
- Los grupos A conectan X y X, así como dado el caso X e Y, siendo X y dado el caso Y, por lo tanto, en cada caso formalmente también sustituyentes del grupo aromático A respectivo.
- 60 Los grupos aromáticos A pueden ser en principio cualquier grupo aromático, pudiendo los A dentro de una molécula ser iguales o diferentes entre sí. A este respecto, los grupos aromáticos A pueden contener heteroátomos y/o portar sustituyentes (para un átomo de hidrógeno respectivo) en uno o más átomos del esqueleto aromático, y, concretamente, de forma adicional a los sustituyentes X e Y según la fórmula.
- 65 Los grupos aromáticos A son preferentemente independientemente entre sí iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en restos fenileno, naftileno, piridileno, piridazileno, pirimidileno, pirazileno, triazileno, quinolileno,

pirrolileno, furanileno, tiofenileno, pirazolileno, imidazolileno, tiazolileno, oxazolileno, antracenileno, fenantrenileno y acridinileno.

5 A este respecto, el enlace de los grupos mencionados al grupo aromático respectivo puede realizarse a través de todos los átomos posibles del esqueleto aromático. Para un compuesto aromático monocíclico con seis átomos de esqueleto, tal como un residuo de fenileno, esto significa, por ejemplo, que los grupos pueden disponerse en posición para, meta u orto entre sí.

10 Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, los grupos A dentro de una molécula son iguales y son restos fenileno.

Según una forma de realización preferida de la invención, en el caso de $m = 1$ o 2 , X y X, así como X e Y están dispuestos en cada caso en posición para entre sí en el respectivo grupo aromático A.

15 De esta forma se obtiene como resultado una estructura molecular alargada y parcialmente rígida del silano, que puede contribuir a un aumento adicional de su rigidez, en particular en una mezcla de cauchos.

20 Según otra forma de realización preferida de la invención, en el caso de $m = 1$ o 2 , X y X, así como X e Y están dispuestos en posición para entre sí en el respectivo grupo aromático A.

De esta forma se obtiene como resultado una estructura molecular parcialmente rígida del silano, que puede contribuir a una mejora de sus propiedades, en particular en una mezcla de cauchos.

25 Los restos R^1 del silano según la invención pueden ser dentro del grupo sililo $(R^1)_nSi-$ 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, 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

35 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.

40 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.

45 El silano según la invención puede comprender también oligómeros producidos por hidrólisis y condensación de los silanos de la fórmula I). Estos incluyen, por una parte, oligómeros de dos o más silanos según la fórmula I). Por otra parte, también incluyen 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.

50 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 $(R^1)_nSi-$ al menos un resto R^1 , que pueden 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.

55 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.

60 Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, los restos R^1 dentro de un grupo sililo $(R^1)_nSi-$ 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.

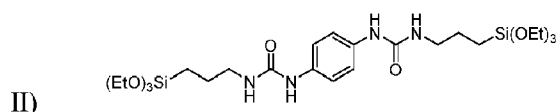
65 Pero también en el caso de oligómeros o en caso de que dos R^1 formen un grupo dialcoxi, los restos R^1 restantes son preferentemente grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o haluros o grupos alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, es decir grupos metoxi o grupos etoxi, de forma muy particularmente preferida grupos etoxi.

Los restos R² 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 alquileo lineales y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquileo con 4 a 12 átomos de carbono, grupos arileno con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquilenilo con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquileo con 2 a 20 átomos de carbono y grupos aralquileo con 7 a 20 átomos de carbono.

Se prefiere que los restos R² sean un grupo alquileo lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquileo con 4 a 8 átomos de carbono, tal como en particular un resto ciclohexileno.

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, los restos R² dentro de una molécula son iguales y son grupos alquileo con 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, de forma particularmente preferida con 2 a 4 átomos de carbono, de forma especialmente preferida 2 o 3 átomos de carbono, siendo los restos propileno con 3 átomos de carbono, por ejemplo, muy particularmente preferidos.

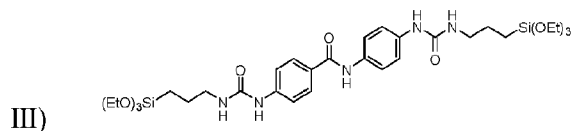
En una forma de realización no según la invención, el silano presenta la fórmula II siguiente):



A este respecto, con respecto a la fórmula I), ambos o son iguales a 3, m es igual a 0, todos los R¹ son grupos etoxi, ambos R² son restos propileno, ambos X son grupos urea y A es un resto fenileno, estando los dos enlaces X dispuestos entre sí en posición para.

El silano según la fórmula II) representa un ejemplo no según la invención, con el que se logra un perfil de propiedades particularmente bueno para la mezcla de cauchos. Por lo tanto, esta última presenta propiedades mejoradas.

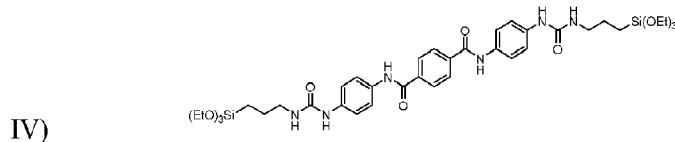
En una forma de realización particularmente preferida y de ejemplo de la invención, el silano según la invención presenta la fórmula III) siguiente:



A este respecto, con respecto a la fórmula I), ambos o son iguales a 3, todos los R¹ son grupos etoxi, ambos R² son restos propileno, ambos X son grupos urea y m es igual a 1, en la que ambos A son restos fenileno e Y según la dirección de observación -HNC(=O)- o -C(=O)NH-, estando dispuestos los enlaces en el anillo de benceno en cada caso en posición para entre sí.

El silano según la fórmula III) representa un ejemplo preferido según la invención, con el que se logra un perfil de propiedades particularmente bueno de la mezcla de cauchos según la invención. Por lo tanto, esta última presenta propiedades mejoradas.

En otra forma de realización preferida y de ejemplo de la invención, el silano según la invención tiene la fórmula VIII) siguiente:



A este respecto, con respecto a la fórmula I), ambos o son iguales a 3, todos los R¹ son grupos etoxi, ambos R² son restos propileno, ambos X son grupos urea, y m es igual a 2, en la que los tres A son restos fenileno y un Y según la dirección de observación es -HNC(=O)- o -C(=O)NH- y el otro es la imagen especular correspondiente, estando dispuestos los enlaces en los anillos de benceno en cada caso en posición para entre sí.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para producir el silano según la invención según la fórmula I) con m igual a 1.

Si m es igual a 1, el procedimiento según la invención comprende al menos las etapas de procedimiento siguientes:

- a) proporcionar una sustancia (R¹)_oSi-R²-N=C=O;

b) proporcionar una sustancia $H_2N-A-[Y-A]_m-NH_2$ con m igual a 1;

5 c) hacer reaccionar la sustancia de la etapa a) con la sustancia de la etapa b) para producir $(R^1)_oSi-R^2-X-A-[Y-A]_m-X-R^2-Si(R^1)_o$ con m igual a 0 o 1;

d) opcionalmente purificar el silano obtenido en la etapa c);

10 Otro objeto de la presente invención es un proceso para producir el silano según la invención según la fórmula I) con m igual a 2.

Si m es igual a 2, el procedimiento según la invención comprende al menos las etapas de procedimiento siguientes:

15 aa) proporcionar una sustancia $(R^1)_oSi-R^2-X-A-NH_2$;

bb) proporcionar una sustancia $C_1C(=O)-A-C(=O)C_1$;

20 cc) hacer reaccionar la sustancia de la etapa aa) con la sustancia de la etapa bb) para producir $(R^1)_oSi-R^2-X-A-[Y-A]_m-X-R^2-Si(R^1)_o$ con m igual a 2;

dd) opcionalmente purificar el silano obtenido en la etapa cc).

25 Para los restos R^1 , R^2 , R^3 y o, así como X y A e Y, las formas de realización anteriores se aplican a ambas opciones de procedimiento a menos que se indique expresamente lo contrario.

Las sustancias según las etapas a) y b) o, respectivamente, aa) y bb) pueden adquirirse y están disponibles comercialmente.

30 La reacción según la etapa c) o cc) se realiza preferentemente en un disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) o 1,4-dioxano, preferentemente THF.

La reacción según la etapa c) o cc) tiene lugar preferentemente en atmósfera de gas protector, tal como, por ejemplo, argón. La mezcla de reacción se agita preferentemente a reflujo durante varias horas, por ejemplo de 2 a 12 horas, y a continuación se enfría.

35 Según la etapa de procedimiento d) o dd), el silano obtenido en la etapa c) o cc) se purifica opcionalmente según la fórmula I), determinándose el tipo de purificación mediante el estado de agregación en el que se origina el silano.

40 No obstante, también es posible utilizar el silano producido sin una etapa de purificación, tal como, por ejemplo, aplicándolo sobre ácido silícico, tal como se describe más adelante.

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

45 e) opcionalmente disolver el silano según la invención según la fórmula I) de la etapa c) o d) o, respectivamente, cc) o dd) en un disolvente orgánico;

50 f) poner en contacto al menos un ácido silícico con el silano de la etapa c) o d) o, respectivamente, cc) o dd) o la solución de la etapa e) y a continuación agitar la suspensión resultante, preferentemente durante 30 minutos a 18 horas;

g) secar el ácido silícico modificado obtenido.

55 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.

60 La mezcla de cauchos según la invención contiene al menos un silano según la invención. 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, Y, A y R^1 , R^2 , diferentes enlaces a los grupos aromáticos A, así como con diferentes valores de m en la mezcla. En particular, la mezcla de cauchos puede contener también una mezcla de dos o más silanos I), II), III) o IV). La mezcla de cauchos puede contener también el silano según la invención según las fórmulas I) a IV) mostradas 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-mercaptopropiltrióxosilano, 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 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.

Además, pueden incluirse adicionalmente los silanos descritos al principio, que solo se unen a materiales de carga tales como ácido silícico.

Según una forma de realización no según la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula II). De esta forma se consigue un perfil de propiedades particularmente bueno para lograr el objetivo técnico.

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula III). De esta forma se consigue un perfil de propiedades particularmente bueno para lograr el objetivo técnico.

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula IV). De esta forma se consigue un perfil de propiedades particularmente bueno para lograr el objetivo técnico.

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 polinorborno 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 caucho 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 cauchos según la invención contiene preferentemente al menos un silano de fórmula I), preferentemente al menos el silano según la fórmula II) y/o la fórmula III) y/o la fórmula VIII) 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.

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.

5 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).

10 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 hidroxí, carboxi y carbonilo), grafito y grafeno, y el denominado "material de carga de fase dual de carbono-sílice".

15 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

20 a) agentes antienviejimiento, 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),

25 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,

30 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

35 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,

40 g) plastificantes, tales como, en particular, plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, tales como, por ejemplo, MES (solvato 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.

45 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 (disolvente extraído suave) y/o aceites nafténicos.

50 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.

55 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 comúnmente utilizado presenta generalmente una superficie BET inferior a 10 m²/g. Pero 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".

60 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 tiosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

65

Se prefiere el uso de un acelerador de sulfenamida que se selecciona del grupo que consiste en N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolidina (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.

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

Se prefiere especialmente 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 realiza un procesamiento adicional mediante vulcanización, en el que tiene 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. 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 de goma, 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 cintas, en particular en cintas transportadoras, 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.

5 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.

10 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.

15 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.

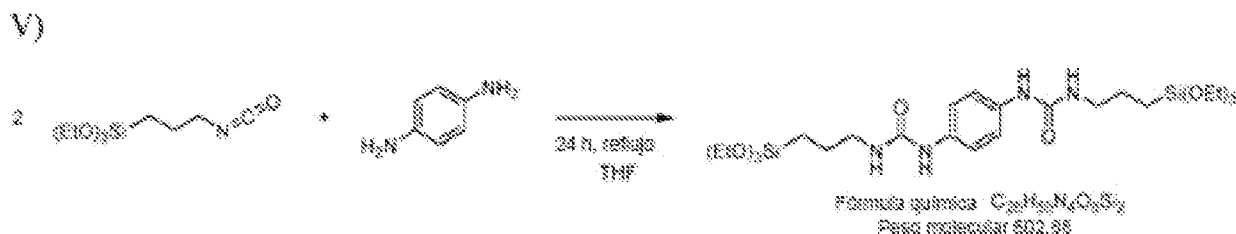
El neumático de vehículo según la invención presenta preferentemente la mezcla de cauchos según la invención al menos en la banda de rodadura.

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

25 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 II) como ejemplo no según la invención se produjo de la forma siguiente:

30 **1. Producción del silano según la fórmula II) (1,1'-(1,4-fenilen)-bis-(3-(3-(trietoxisilil)propil)urea) según el esquema de síntesis según la fórmula V)**



35 A una solución de para-fenilendiamina (0,50 g, 4,6 mmol, 1,0 equivalentes (eq.) en tetrahidrofurano (THF) (30 ml) se añadió en atmósfera de argón a temperatura ambiente (TA) gota a gota 3-(isocianatopropil)-trietoxisilano (2,9 ml, 2,86 g, 11,6 mmol, 2,5 eq.) y la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante la noche. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y el precipitado incoloro resultante se separó por filtración y se lavó con THF frío (2 x 20 ml). Después de secar el precipitado a alto vacío, se pudo aislar el compuesto objetivo en forma de un polvo incoloro (1,97 g, 3,3 mmol, 71%).

45 RMN (resonancia magnética nuclear) de 1H (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ 8,13 (s, 2 H, $-CH_2NHC(O)NH-$), 7,20 (s, 4 H, H_{arom}), 6,03 (t, $J = 5,7$ Hz, 2 H, $-CH_2NHC(O)NH-$), 3,75 (c, $J = 7,0$ Hz, 12 H, $-SiOCH_2CH_3$), 3,03 (c, $J = 6,6$ Hz, 4 H, $-SiCH_2CH_2CH_2-$), 1,53 - 1,38 (m, 4 H, $-SiCH_2CH_2CH_2-$), 1,15 (t, $J = 7,0$ Hz, 18 H, $-SiOCH_2CH_3$), 0,61 - 0,48 (m, 4 H, $-SiCH_2CH_2CH_2-$),

RMN de ^{13}C (126 MHz, $DMSO-d_6$) δ 155,30, 134,27, 118,32, 57,66, 41,73, 23,36, 18,18, 7,23.

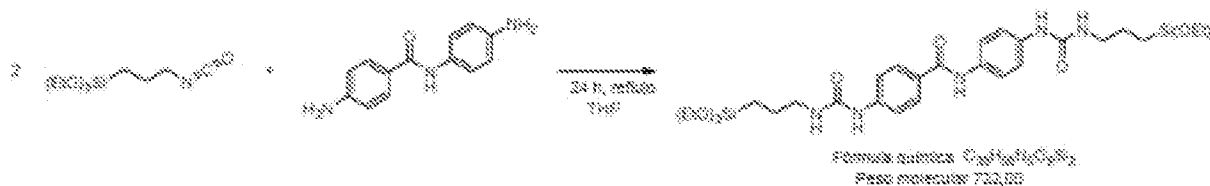
50 ESI-EM (espectrometría de masas de ionización por electropulverización) m/z (%): 603,3 $[M+H]^+$ (100), 625,3 $[M+Na]^+$ (19).

Análisis elemental (%) (calculado): C, 51,84 (51,80); H, 8,25 (8,36); N, 9,36 (9,29). Punto de fusión: 199 °C.

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

2. Producción del silano según la fórmula III) (4-(3-(3-(trietoxisilil)propil)ureido)-N-(4-(3-(3-(trietoxisilil)propil)ureido)fenil)-benzamida) según el esquema de síntesis según la fórmula VI

VI)



5 Se añadió gota a gota 3-(isocianatopropil)-trietoxisilano (2,7 ml, 2,72 g, 11,0 mmol, 2,5 eq.) a una solución de 4,4'-diaminobenzanilida (1,00 g, 4,4 mmol, 1,0 eq.) en THF (30 ml) en una atmósfera de argón a temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante la noche. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y el precipitado de color marrón claro resultante se separó por filtración y se lavó con THF frío (2 x 20 ml).

10 Después de secar el precipitado a alto vacío, se pudo aislar el compuesto objetivo en forma de un polvo marrón claro (2,60 g, 3,6 mmol, 82%).

15 RMN de 1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ 9,86 (s, 1 H, -C(O)NH-), 8,72 (s, 1 H, -CH₂NHC(O)NH-), 8,30 (s, 1 H, -CH₂NHC(O)NH-), 7,84 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H_{arom}), 7,58 (d, J = 9,0 Hz, 2 H, H_{arom}), 7,49 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H_{arom}), 7,32 (d, J = 9,0 Hz, 2 H, H_{arom}), 6,29 (t, J = 5,7 Hz, 1 H, -CH₂NHC(O)NH-), 6,11 (t, J = 5,7 Hz, 1 H, -CH₂NHC(O)NH-), 3,75 (c, J = 7,0 Hz, 12 H, -SiOCH₂CH₃), 3,06 (dd, J = 12,2, 6,1 Hz, 4 H, -SiCH₂CH₂CH₂-), 1,56 - 1,41 (m, 4 H, -SiCH₂CH₂CH₂-), 1,15 (t, J = 7,0 Hz, 18 H, -SiOCH₂CH₃), 0,62 - 0,48 (m, 4 H, -SiCH₂CH₂CH₂-).

20 RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO- d_6) δ 164,51, 155,22, 154,83, 143,56, 136,27, 132,88, 128,48, 126,96, 120,97, 117,72, 116,45, 57,69, 41,75, 23,36, 23,25, 18,20, 7,25.

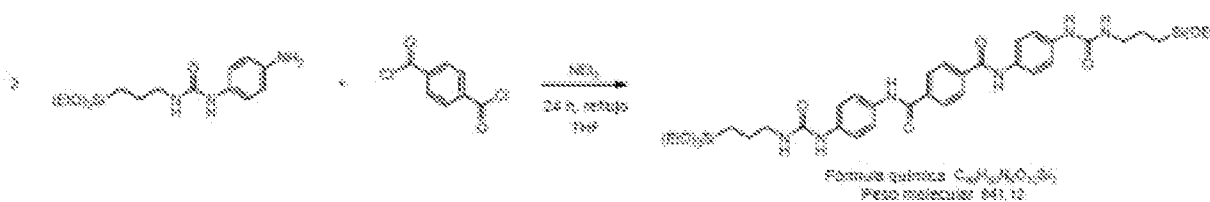
ESI-EM m/z (%): 676,3 [M+H-EtOH]⁺ (19), 744,3 [M+Na]⁺ (48).

25 Análisis elemental (%) (calculado): C, 54,95 (54,90); H, 7,54 (7,68); N, 9,87 (9,70). Temperatura de descomposición: > 250 °C.

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

3. Producción del silano según la fórmula IV) (N1,N4-bis(4-(3-(3-(trietoxisilil)propil)ureido)fenil)-tereftalamida) según el esquema de síntesis según la fórmula VII)

VII)



35 A una solución de 1-(4-aminofenil)-3-(3-(trietoxisilil)propil)-urea (3,50 g, 9,9 mmol, 2,5 eq.) en THF (30 ml) se añadió trietilamina (2,7 ml, 1,99 g, 19,7 mmol, 5,0 eq.) en atmósfera de argón a temperatura ambiente. A continuación se añadió en una porción cloruro de tereftaloilo (0,80 g, 3,9 mmol, 1,0 eq.) y la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante la noche. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a TA y el precipitado de color marrón claro resultante se separó por filtración y se lavó con agua (4 x 20 ml).

40 Después de secar el precipitado a alto vacío, se pudo aislar el compuesto objetivo en forma de un polvo marrón claro (2,80 g, 3,3 mmol, 84%).

45 RMN de 1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ 10,23 (s, 2 H, -C(O)NH-), 8,36 (s, 2 H, -CH₂NHC(O)NH-), 8,07 (s, 4 H, H_{arom}), 7,63 (d, J = 8,8 Hz, 4 H, H_{arom}), 7,37 (d, J = 9,0 Hz, 4 H, H_{arom}), 6,14 (t, J = 5,8 Hz, 2 H, -CH₂NHC(O)NH-), 3,76 (c, J = 7,0 Hz, 12 H, -SiOCH₂CH₃), 3,06 (c, J = 6,6 Hz, 4 H, -SiCH₂CH₂CH₂-), 1,53 - 1,43 (m, 2 H, -SiCH₂CH₂CH₂-), 1,16 (t, J = 7,0 Hz, 18 H, -SiOCH₂CH₃), 0,65 - 0,50 (m, 4 H, -SiCH₂CH₂CH₂-).

50 RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO- d_6) δ 164,77, 155,69, 137,86, 137,24, 132,89, 128,02, 121,64, 118,20, 58,19, 42,25, 23,85, 18,70, 7,75.

ESI-EM m/z (%): 795,4 [M+H-EtOH]⁺ (45), 863,4 [M+Na]⁺ (33).

5 Análisis elemental (%) (calculado): C, 56,31 (57,12); H, 7,05 (7,19); N, 10,08 (9,99). Temperatura de descomposición: > 250 °C.

10 El silano producido según la fórmula II) y/o III) y/o IV) se introduce en una mezcla de cauchos que contiene al menos un caucho de dieno y al menos un ácido silícico como material de carga. Para ello preferentemente se aplica el silano según la fórmula II) y/o III) y/o IV) 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:

15 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 II y/o III) y/o VIII) en la proporción deseada de ácido silícico/silano disuelto en DMF. Por ejemplo, se utilizan ácido silícico (VN3, empresa Evonik) y hasta 9,2 phf del silano según la fórmula II) o hasta 11,0 phf del silano según la fórmula III) o hasta 12,8 phf del silano según la fórmula VIII).

20 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 en alto vacío a 40 °C, el ácido silícico modificado así obtenido se tritura con un mortero, dado el caso según la finura deseada. A continuación se seca, por ejemplo durante un día más a 40 °C a alto vacío.

25 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.

30 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 no 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.

35 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 probetas mediante vulcanización y con estas probetas se determinaron las propiedades del material típicas de la industria del caucho.

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

40 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 y 70 °C

Norma: DIN 53 513; factor de pérdida $\tan \delta$ a 55 °C

45 Norma: ISO 37, ASTM D 412, DIN 53 504; valor de tensión (módulo) al 100 y 300% de alargamiento y alargamiento a la rotura a temperatura ambiente

Norma: DIN/ISO 4649; abrasión a temperatura ambiente

50 a) NR TSR: caucho natural.

b) Polibutadieno: Europrene Neocis BR 40, empresa Polimeri

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

d) Ácido silícico: VN3, empresa Evonik.

60 e) El silano se silanizó previamente/se hizo reaccionar en la cantidad apropiada con el ácido silícico mencionado en una etapa separada. Se añadieron ácido silícico y silano al proceso de mezclado conjuntamente como material de carga modificado.

f) Otros aditivos: óxido de zinc / agente antienviejamiento / agente de protección contra el ozono / ácido esteárico.

65 Las mezclas no según la invención E1 - E3 (que contienen TESPd y el silano según la fórmula II) en las proporciones 90:10, 70:30 y 50:50) muestran una elasticidad de rebote reducida a TA y 70 °C en comparación con la mezcla de

ES 2 972 033 T3

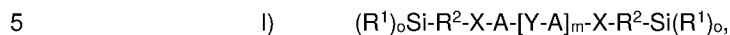
referencia V1, siendo en el caso de E1 un aumento en la diferencia (Rb 70 °C - Rb TA) ventajoso para el equilibrio entre resistencia a la rodadura y comportamiento de agarre. La adición del silano también provoca una reducción en el factor de pérdida a 55 °C para E1 - E3 en comparación con V1. Estas propiedades muestran al experto en la técnica una mejora en la resistencia a la rodadura en aplicaciones de neumáticos.

- 5 Como predictor de mayor rigidez, se puede observar un aumento significativo en la dureza Shore A TA y 70 °C con una mayor proporción de silano para E1 - E3 en comparación con V1. La abrasión DIN también muestra una mayor solidez mediante la adición de silano según la fórmula II).
- 10 También se muestra que incluso pequeñas adiciones de silano, por ejemplo según la fórmula II, dan lugar adicionalmente a una mejora del comportamiento de resistencia a la rodadura y a un aumento significativo de la rigidez.

Componentes	Unidad	V1	E1	E2	E3
NR TSR a)	phr	10	10	10	10
BR b)	phr	18	18	18	18
SSBR c)	phr	72	72	72	72
Ácido silícico d)	phr	85	85	85	85
Silano TESPd e)	phf	7,20	6,48	5,04	3,60
Silano según la fórmula II e)	phf	-	0,78	2,33	3,88
TDAE	phr	35	35	35	35
Otros aditivos f)	phr	9	9	9	9
DPG	phr	2	2	2	2
CBS	phr	2	2	2	2
Azufre	phr	2	2	2	2
Medidas físicas	Unidad				
Dureza Shore A TA	ShA	65,2	69,1	70,5	71,4
Dureza Shore A 70 °C	ShA	58,7	64,3	69	69,8
Elasticidad de rebote TA	%	29,8	27,8	28,3	27
Elasticidad de rebote 70 °C	%	52,7	51,5	50,6	49,6
Diferencia (Rb 70 °C - Rb TA)	%	22,8	23,6	22,3	22,5
Factor de pérdida 55 °C	-	0,141	0,134	0,131	0,137
Valor de tensión 100%	N/mm ²	2,5	3,0	3,5	3,7
Valor de tensión 300%	N/mm ²	7,5	7,6	9,0	9,0
Alargamiento a la rotura TA (S3)	%	568	515	499	501
Abrasión DIN	mm ³	144	125	120	-

REIVINDICACIONES

1. Silano según la fórmula I):



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 los 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, no sustituidos o 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 I) 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 entre sí y se seleccionan del grupo formado por grupos alqueno lineales y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalqueno con 4 a 12 átomos de carbono, grupos arileno con 6 a 20 átomos de carbono, grupos alqueno con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquino con 2 a 20 átomos de carbono y grupos aralqueno con 7 a 20 átomos de carbono; y

en la que los grupos X pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre los grupos $-HNC(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)NH-$, $-HNC(=O)O-$, $-HNC(=O)NH-$, $-R^3NC(=O)NR^3-$, $-R^3NC(=NR^3)NR^3-$, $-R^3NC(=S)NR^3-$, pudiendo ser los restos R^3 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, 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 alquino con 2 a 20 átomos de carbono y grupos aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos un R^3 dentro de cada grupo X sea un átomo de hidrógeno; y en la que los grupos A dentro de una molécula pueden ser independientemente entre sí iguales o diferentes entre sí y son grupos aromáticos; y en la que los grupos Y independientemente entre sí dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre los grupos $-HNC(=O)-$ y $-C(=O)NH-$;

y en la que m es igual a 1 o 2; y en la que el silano también puede estar presente en forma de oligómeros producidos por hidrólisis y condensación de silanos de fórmula I).

2. Silano según la reivindicación 1, caracterizado por que los restos R^2 dentro de una molécula son iguales y son grupos alqueno lineales o ramificados con 2 a 8 átomos de carbono.

3. 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.

4. 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.

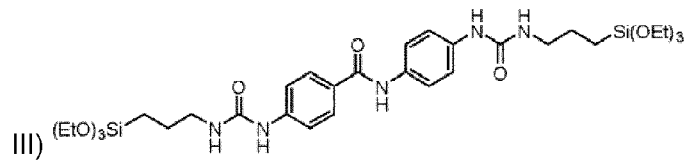
5. Silano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos X dentro de una molécula son iguales y son $-HNC(=O)NH-$.

6. Silano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos aromáticos A son independientemente entre sí iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en

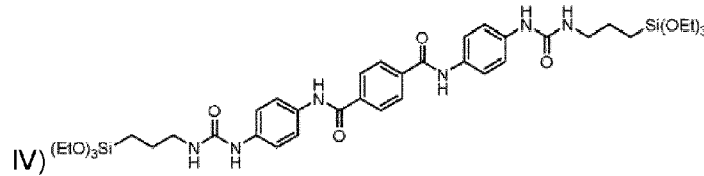
restos fenileno, naftileno, piridileno, piridazileno, pirimidileno, pirazileno, triazileno, quinolileno, pirrolileno, furanileno, tiofenileno, pirazolileno, imidazolileno, tiazolileno, oxazolileno, antracenileno, fenantrenileno y acridinileno.

7. Silano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos aromáticos A dentro de una molécula son iguales y son grupos fenileno.

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



9. Silano según la reivindicación 1, caracterizado en que presenta la fórmula IV) siguiente:



- 5
10. Ácido silícico que está modificado con al menos un silano según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 al menos en su superficie.
- 10 11. Mezcla de cauchos que contiene al menos un silano según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y/o al menos un ácido silícico según la reivindicación 10.
12. Neumático de vehículo que presenta la mezcla de cauchos según la reivindicación 11 en al menos un componente.
- 15 13. Procedimiento para producir el silano según la reivindicación 1, en el que, en el caso en el que m es igual a 1, comprende al menos las etapas de procedimiento siguientes:
- a) proporcionar una sustancia $(R^1)_oSi-R^2-N=C=O$;
- 20 b) proporcionar una sustancia $H_2N-A-[Y-A]_m-NH_2$ con m igual a 1;
- c) hacer reaccionar la sustancia de la etapa a) con la sustancia de la etapa b) para dar $(R^1)_oSi-R^2-X-A-[Y-A]_m-X-R^2-Si(R^1)_o$ con m igual a 1;
- 25 d) purificar opcionalmente el silano obtenido en la etapa c);
- o en el caso en el que m es igual a 2 comprende al menos las etapas de procedimiento siguientes:
- 30 aa) proporcionar una sustancia $(R^1)_oSi-R^2-X-A-NH_2$;
- bb) proporcionar una sustancia $ClC(=O)-A-C(=O)Cl$;
- cc) hacer reaccionar la sustancia de la etapa aa) con la sustancia de la etapa bb) para dar $(R^1)_oSi-R^2-X-A-[Y-A]_m-X-R^2-Si(R^1)_o$ con m igual a 2;
- 35 dd) purificar opcionalmente el silano obtenido en la etapa cc).