

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 895 356**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2018** **PCT/EP2018/062291**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019** **WO19001822**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2018** **E 18724528 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021** **EP 3645307**

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**

30 Prioridad:

30.06.2017 DE 102017211109

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

21.02.2022

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
Vahrenwalder Str. 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**JACOB, ANDREAS;
DAUER, DAVID-RAPHAEL;
STROHMEIER, JULIAN;
SCHÖFFEL, JULIA;
RECKER, CARLA;
SCHWEKENDIEK, KIRSTEN y
MÜLLER, NORBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 895 356 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

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.

Los silanos se conocen como aditivos para mezclas de cauchos, en particular para neumáticos de vehículo, concretamente en particular para mezclas de cauchos, que contienen al menos un ácido silícico como carga. Los silanos conocidos en el estado de la técnica se desprenden, por ejemplo, del documento DE 2536674 C3 y del documento DE 2255577 C3. A este respecto, el ácido silícico se une por medio de tales silanos al o a los polímeros, con lo que los silanos también se denominan agentes de acoplamiento. Mediante la unión del ácido silícico por medio de reactivos de acoplamiento de silano se obtienen ventajas en cuanto al comportamiento de resistencia a la rodadura y a la procesabilidad de la mezcla de cauchos. Para ello, el silano presenta habitualmente al menos una agrupación de azufre, que está implicada en la vulcanización de la mezcla de cauchos. Sin embargo, además de las propiedades mencionadas, también otras propiedades de la mezcla de cauchos, en particular en la aplicación en el neumático de vehículo, desempeñan un papel importante, tal como en particular la rigidez de la mezcla, que tiene un efecto, entre otros, sobre el comportamiento de manejabilidad del neumático de vehículo.

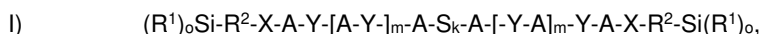
En el documento WO 2015/172915 A1 se da a conocer una mezcla de cauchos que contiene un silano que contiene urea, que en comparación con el estado de la técnica presenta una mayor rigidez con indicadores prácticamente constantes para la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado. A este respecto, el grupo urea está contenido en el denominado espaciador, es decir el grupo de separación entre el silicio (unión a la carga) y el azufre (unión al caucho de dieno).

En el documento JP P2002-201312 A se proponen silanos para mezclas de cauchos, que presentan una agrupación de urea o una amida de ácido y un resto fenilo en el grupo de separación, con lo que podría conseguirse una dispersión mejorada de negro de carbón o ácido silícico como cargas en la mezcla de cauchos.

La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un silano novedoso y proporcionar una mezcla de cauchos con el silano, con lo que en comparación con el estado de la técnica se consigue una mejora adicional de la rigidez y con ello de los predictores de manejabilidad de la mezcla de cauchos, en particular para la aplicación en el neumático de vehículo.

El objetivo se alcanza mediante el silano según la invención según la reivindicación 1, 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.

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



en la que o puede ser = 1, 2 o 3 y k es un número entero mayor que o igual a 2 y los restos R^1 dentro de los grupos sililo $(R^1)_o Si -$ y a ambos lados de la molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de grupos alcoxi con de 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con de 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con de 6 a 20 átomos de carbono, grupos arilo con de 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alquenilo con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinilo con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con de 7 a 20 átomos de carbono, halogenuros o

grupos alquilpoliéter $-O-(R^6-O)_r-R^S$, donde R^6 son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbonados C_1-C_{30} divalentes, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, preferiblemente $-CH_2-CH_2-$, r es un número entero de desde 1 hasta 30, preferiblemente de 3 a 10, y R^S son grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo monovalentes, ramificados o no ramificados, no sustituidos o sustituidos, preferiblemente grupo alquilo $-C_{13}H_{27}$

o

dos R^1 forman un grupo dialcoxi cíclico con de 2 a 10 átomos de carbono, siendo entonces o < 3,

o dos o más silanos según la fórmula I) pueden estar entrelazados a través de restos R^1 ; y

pudiendo ser los restos R^2 dentro de una molécula iguales o diferentes y conteniendo grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 20 átomos de carbono o grupos cicloalquilo con de 4 a 12 átomos de carbono o grupos arilo con de 6 a 20 átomos de carbono o grupos alquenilo con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinilo con de 2 a 20 átomos de carbono o grupos aralquilo con de 7 a 20 átomos de carbono; y

5 pudiendo ser los grupos X dentro de una molécula iguales o diferentes entre sí y seleccionándose de los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , -C(=O)O- , -OC(=O)- , -OC(=O)NH- , -HNC(=O)O- , $\text{-R}^3\text{NC(=O)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=NR}^3\text{)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=S)NR}^3\text{-}$, pudiendo ser los restos R^3 dentro de un grupo X y de una molécula iguales o diferentes y seleccionándose de un átomo de hidrógeno o tal como se define para R^2 con la condición de que al menos un R^3 dentro de cada grupo X sea un átomo de hidrógeno; y

10 pudiendo ser los grupos A dentro de una molécula iguales o diferentes entre sí y siendo grupos aromáticos, y

15 pudiendo ser los grupos Y dentro de una molécula iguales o diferentes entre sí y seleccionándose de los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , -C(=O)O- , -OC(=O)- , -OC(=O)NH- , -HNC(=O)O- , $\text{-R}^4\text{NC(=O)NR}^4\text{-}$, $\text{-R}^4\text{NC(=NR}^4\text{)NR}^4\text{-}$, $\text{-R}^4\text{NC(=S)NR}^4\text{-}$, pudiendo ser los restos R^4 dentro de un grupo Y y de una molécula iguales o diferentes y seleccionándose de un átomo de hidrógeno o tal como se define para R^2 con la condición de que al menos un R^4 dentro de cada grupo Y sea un átomo de hidrógeno; y siendo cada m independientemente entre sí un número entero de desde 0 hasta 4, y pudiendo encontrarse el silano también en forma de oligómeros, que se producen mediante la hidrólisis y la condensación de silanos de fórmula I).

20 En comparación con los silanos conocidos por el estado de la técnica, el silano según la invención con el grupo $\text{-R}^2\text{-X-A-Y-[A-Y]}_m\text{-A-}$ presenta un grupo de separación comparativamente largo y rígido, que comprende al menos dos grupos aromáticos A y las unidades de enlace X e Y. De este modo se proporciona según la invención un silano novedoso. Una mezcla de cauchos, que contiene el silano según la invención, presenta sorprendentemente una rigidez mayor y con ello mejorada, que puede atribuirse en particular a los dos grupos aromáticos presentes A en combinación con las unidades de enlace X e Y dentro de un grupo de separación (es decir a cada lado de la agrupación S_k). Por

25 consiguiente, la mezcla de cauchos según la invención presenta predictores de manejabilidad mejorados y el neumático de vehículo según la invención muestra entre otros un comportamiento de manejabilidad mejorado.

30 A continuación, se explican el silano según la invención y sus formas de realización preferidas. Todos los aspectos son válidos también para el silano en la mezcla de cauchos según la invención y en el neumático de vehículo según la invención.

35 Como se representa en la fórmula I), la estructura principal general del silano es simétrica, considerándose el grupo S_k el punto central. Sin embargo, parámetros y agrupaciones individuales pueden ser diferentes a ambos lados, de modo que la molécula no tiene que presentar especialmente simetría especular. Preferiblemente, las agrupaciones y los parámetros a ambos lados del grupo S_k son iguales, con lo que es posible una ruta de síntesis comparativamente sencilla.

40 En la fórmula I), las m a ambos lados pueden adoptar en cada caso independientemente entre sí valores de desde 0 hasta 4. Por consiguiente, la agrupación [A-Y] puede estar presente adicionalmente en cada caso en ambos lados o solo en un lado de la agrupación de azufre S_k siendo $m = 1$ en la molécula, con lo que el silano presenta a cada lado o solo en un lado tres grupos aromáticos A o repitiéndose independientemente entre sí con $m = 2$ o 3 o 4 en uno o ambos lados, con lo que el número de grupos aromáticos A aumenta correspondientemente. Según una forma de realización preferida de la invención, m es a ambos lados igual a 0, es decir preferiblemente cada $m = 0$. Una molécula de este tipo puede producirse de manera comparativamente fácil, estando presente la esencia según la invención de

45 la molécula, concretamente los entonces dos grupos aromáticos presentes a cada lado en combinación con los enlaces X e Y en el grupo de separación, de modo que con esto se consigue ya una rigidez mejorada en la mezcla de cauchos.

50 Los grupos X pueden ser, tal como se expone con respecto a la fórmula I), dentro de una molécula iguales o diferentes y se seleccionan de los grupos -HNC(=O)- , -C(=O)NH- , -C(=O)O- , -OC(=O)- , -OC(=O)NH- , -HNC(=O)O- , $\text{-R}^3\text{NC(=O)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=NR}^3\text{)NR}^3\text{-}$, $\text{-R}^3\text{NC(=S)NR}^3\text{-}$, pudiendo ser los restos R^3 dentro de un grupo X y de una molécula iguales o diferentes y seleccionándose de un átomo de hidrógeno o tal como se define para R^2 con la condición de que al menos un R^3 dentro de cada grupo X sea un átomo de hidrógeno. Los grupos -HNC(=O)- y -C(=O)NH- son grupos amida de ácido carboxílico, pretendiendo expresar los dos modos de escritura diferentes las

55 posibles conectividades dentro de la molécula. Por consiguiente, es concebible que el átomo de nitrógeno del grupo X en la realización de amida de ácido se una al grupo aromático A o al resto R^2 .

60 Los grupos -C(=O)O- y -OC(=O)- son grupos éster, queriendo decirse también en este caso con los dos modos de escritura de manera análoga a los grupos amida de ácido las diferentes conectividades en cuanto a A y R^2 . Los grupos -OC(=O)NH- y -HNC(=O)O- son grupos uretano, queriendo decirse también en este caso con los dos modos de escritura de manera análoga a los grupos amida de ácido las diferentes conectividades en cuanto a A y R^2 . El grupo $\text{-R}^3\text{NC(=O)NR}^3\text{-}$ representa un grupo urea, siendo al menos uno de los restos R^3 un átomo de hidrógeno. El grupo $\text{-R}^3\text{NC(=NR}^3\text{)NR}^3\text{-}$ representa un grupo guanidina, siendo al menos uno de los restos R^3 un átomo de hidrógeno. El grupo $\text{-R}^3\text{NC(=S)NR}^3\text{-}$ representa un grupo tiourea, siendo al menos uno de los restos R^3 un átomo de hidrógeno. Preferiblemente, cada uno de los R^3 de cada grupo X es un átomo de hidrógeno. Para el caso en el que R^3 sea un resto orgánico tal como se define para R^2 , se prefiere especialmente que R^3 se seleccione de restos alquilo con de 1

65

a 7 átomos de carbono o restos aromáticos con de 6 a 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un resto fenilo. Se prefiere que los grupos X se seleccionen de los grupos -HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -OC(=O)NH-, -HNC(=O)O-, -R³NC(=O)NR³-, -R³NC(=NR³)NR³-, -R³NC(=S)NR³-, concretamente con la condición mencionada anteriormente para R³. De manera especialmente preferible, los grupos X se seleccionan de los grupos -HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -OC(=O)NH-, -HNC(=O)O-, -R³NC(=O)NR³-, a su vez preferiblemente de los grupos -HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -R³NC(=O)NR³-. Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, X es a ambos lados de la molécula igual y un grupo urea -HNC(=O)NH- con cada R³ = átomo de hidrógeno.

Los grupos Y pueden ser, tal como se expone con respecto a la fórmula I), dentro de una molécula iguales o diferentes y se seleccionan de los grupos -HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -C(=O)O-, -OC(=O)-, -OC(=O)NH-, -HNC(=O)O-, -R⁴NC(=O)NR⁴-, -R⁴NC(=NR⁴)NR⁴-, -R⁴NC(=S)NR⁴-, pudiendo ser los restos R⁴ dentro de un grupo Y y de una molécula iguales o diferentes y seleccionándose de un átomo de hidrógeno o tal como se define para R² con la condición de que al menos un R⁴ dentro de cada grupo Y sea un átomo de hidrógeno. Para los respectivos grupos son válidas las realizaciones anteriores con respecto a X. También cada R⁴ es preferiblemente en los respectivos grupos un átomo de hidrógeno. Para el caso en el que R⁴ sea un resto orgánico tal como se define para R², se prefiere especialmente que R⁴ se seleccione de restos alquilo con de 1 a 7 átomos de carbono o restos aromáticos con de 6 a 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un resto fenilo.

Se prefiere que los grupos Y se seleccionen de los grupos -HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -OC(=O)NH-, -HNC(=O)O-, -R⁴NC(=O)NR⁴-, -R⁴NC(=NR⁴)NR⁴-, -R⁴NC(=S)NR⁴-, concretamente con la condición mencionada anteriormente para R⁴. De manera especialmente preferible, los grupos Y se seleccionan de los grupos -HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -OC(=O)NH-, -HNC(=O)O-, -R⁴NC(=O)NR⁴-, a su vez preferiblemente de los grupos -HNC(=O)-, -C(=O)NH-, -R³NC(=O)NR³-. Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, Y es a ambos lados de la molécula igual y un grupo amida de ácido -HNC(=O)- o -C(=O)NH-. As este respecto se prefiere una conectividad, que en el ejemplo más sencillo con m = 0 es tal como sigue:



Por consiguiente, el átomo de nitrógeno del grupo amida de ácido está según esta forma de realización preferida unido a ambos lados de la molécula a aquel grupo aromático A, que enlaza X e Y. Esta realización preferida no está limitada a m = 0, sino que es válida para todas las combinaciones de los dos m con valores de desde 0 hasta 4.

En el caso de los grupos aromáticos A puede tratarse en principio de cada grupo aromático, pudiendo ser los A dentro de una molécula y a cada lado de la molécula iguales o diferentes entre sí. A este respecto, los grupos aromáticos A pueden contener heteroátomos y/o portar en uno o varios átomos del armazón aromático sustituyentes (para un respectivo átomo de hidrógeno), concretamente de manera adicional a los sustituyentes según la fórmula X, Y y S_k.

Se prefiere que los grupos aromáticos A se seleccionen del grupo que consiste en restos fenilo, naftilo, piridilo, piridacilo, pirimidilo, piracilo, triacilo, quinolilo, pirrol, furano, tiofeno, pirazol, imidazol, tiazol y oxazol. Los grupos A unen X e Y así como Y y S_k así como Y e Y en el caso de m = de 1 a 4, siendo X, Y y S_k formal en cada caso también sustituyentes del respectivo grupo aromático A. A este respecto, el enlace de dicho grupos al respectivo grupo aromático puede tener lugar a través de todos los átomos concebibles del armazón aromático. En el caso de un compuesto aromático monocíclico con seis átomos de armazón como un resto fenilo esto quiere decir, por ejemplo, que los grupos pueden disponerse en la posición para, meta u orto entre sí. Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, todos los A a ambos lados de la molécula son restos fenilo.

Según una forma de realización preferida de la invención, X e Y así como Y y S_k así como Y e Y en el caso de m = de 1 a 4 están dispuestos en cada caso en la posición para entre sí en el respectivo grupo aromático A. De este modo se obtiene una estructura molecular alargada del silano, que puede contribuir en particular en una mezcla de cauchos a un aumento adicional de su rigidez.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, X e Y así como Y e Y en el caso de m = de 1 a 4 en la posición para, así como Y y S_k están dispuestos en cada caso en la posición orto entre sí en el respectivo grupo aromático A. De este modo se obtiene una estructura molecular rígida del silano, que en particular en una mezcla de cauchos puede contribuir a un aumento adicional de su rigidez.

Los restos R¹ del silano según la invención pueden ser dentro de los grupos sililo (R¹)_oSi- y a ambos lados de la molécula iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de grupos alcoxi con de 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con de 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con de 6 a 20 átomos de carbono, grupos arilo con de 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alqueno con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquino con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con de 7 a 20 átomos de carbono, halogenuros

o

grupos alquilpoliéter -O-(R⁶-O)_r-R^S, donde R⁶ son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbonados C₁-C₃₀ divalentes, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados,

preferiblemente $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, r es un número entero de desde 1 hasta 30, preferiblemente de 3 a 10, y R^5 son grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo monovalentes, ramificados o no ramificados, no sustituidos o sustituidos, preferiblemente grupo alquilo $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$

5 o

dos R^1 forman un grupo dialcoxi cíclico con de 2 a 10 átomos de carbono, siendo entonces $o < 3$,

10 o dos o más silanos según la fórmula I) pueden estar entrelazados a través de restos R^1 . Todos los restos R^1 y los enlaces mencionados pueden estar combinados entre sí dentro de un grupo sililo.

15 Para el caso en el que dos silanos según la fórmula I) estén entrelazados entre sí, comparten un resto R^1 . De esta manera pueden estar también más de dos silanos enlazados unos a otros. Por consiguiente, a continuación de la síntesis del silano según la fórmula I) es concebible que dos silanos según la fórmula I) se entrelacen entre sí a través de los restos R^1 . De esta manera pueden enlazarse también más de dos silanos unos a otros, tal como, por ejemplo, a través de grupos dialcoxi. El silano según la invención también puede comprender oligómeros, que se producen mediante la hidrólisis y la condensación de los silanos de fórmula I).

20 El silano según la fórmula I) comprende preferiblemente en cada grupo sililo $(\text{R}^1)_o\text{Si}-$ al menos un resto R^1 , que puede servir como grupo saliente, tal como en particular grupos alcoxi o todos los demás de dichos grupos, que estén unidos con un átomo de oxígeno al átomo de silicio, o halogenuros.

25 Se prefiere que los restos R^1 comprendan grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono o grupos alcoxi con de 1 a 6 átomos de carbono o halogenuros, se prefieren especialmente grupos alcoxi con de 1 a 6 átomos de carbono. Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, los restos R^1 dentro de un grupo sililo $(\text{R}^1)_o\text{Si}-$ son iguales y grupos alcoxi con 1 o 2 átomos de carbono, es decir grupos metoxi o grupos etoxi, de manera muy especialmente preferible grupos etoxi, siendo $o = 3$. Pero también en el caso de oligómeros o en el caso de que dos R^1 formen un grupo dialcoxi, los demás restos R^1 son preferiblemente grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono o halogenuros o grupos alcoxi con de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono, es decir grupos metoxi o grupos etoxi, de manera muy especialmente preferible grupos etoxi.

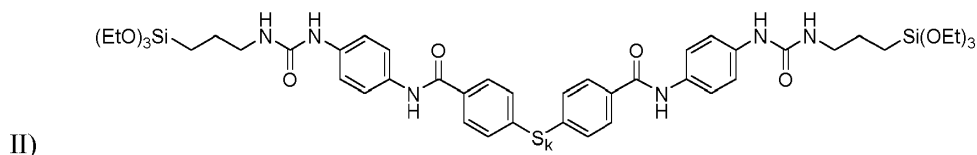
35 Los restos R^2 del silano según la invención pueden ser dentro de una molécula iguales o diferentes entre sí y son grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 20 átomos de carbono o grupos cicloalquilo con de 4 a 12 átomos de carbono o grupos arilo con de 6 a 20 átomos de carbono o grupos alquenilo con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquilino con de 2 a 20 átomos de carbono o grupos aralquilo con de 7 a 20 átomos de carbono. Se prefiere que los restos R^2 sean grupos alquilo lineales o ramificados con de 2 a 8 átomos de carbono o grupos cicloalquilo con de 4 a 8 átomos de carbono, tal como en particular restos ciclohexilo. Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, todos los restos R^2 dentro de una molécula son iguales y son restos alquilo con de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono, de manera particularmente preferible 2 o 3 átomos de carbono, prefiriéndose muy especialmente restos propilo con 3 átomos de carbono.

40 La agrupación S_k representa un puente de sulfuro de k átomos de azufre, estando los k átomos de azufre alineados, de modo que la molécula presenta una agrupación polisulfurada. A este respecto, el índice k es un número entero mayor que o igual a 2.

45 Preferiblemente, k es un número entero de desde 2 hasta 10 (incluyendo 2 y 10), de manera especialmente preferible de 2 a 8, de manera muy especialmente preferible 2, 3 o 4. Como conoce el experto en la técnica, una agrupación disulfuro obtenida de manera condicionada por la síntesis puede convertirse en una etapa de procedimiento adicional con la adición de azufre elemental mediante sulfurización a polisulfuros, con lo que se obtiene que k es mayor que o igual a 3, véase a este respecto Wang *et al.*, Journal of Sulfur Chemistry, 2013, 34, 55-66. En principio, la sulfurización también puede llevarse a cabo en un estadio de procedimiento anterior, tal como en particular en las moléculas de partida durante la síntesis, de modo que la molécula según la fórmula I) pueda sintetizarse como polisulfuro con k mayor que o igual a 3.

50 Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, k es igual a 2, de modo que la molécula presenta una agrupación disulfurada.

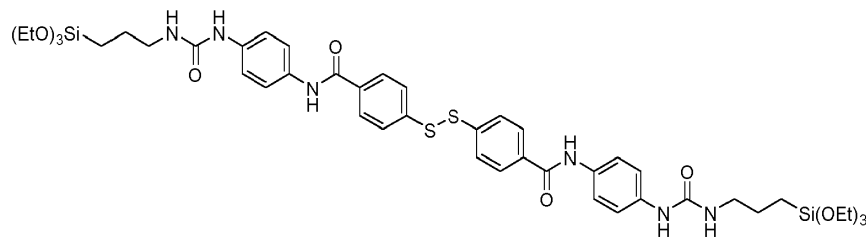
55 En una forma de realización especialmente preferida y a modo de ejemplo de la invención, el silano según la invención presenta la siguiente fórmula II):



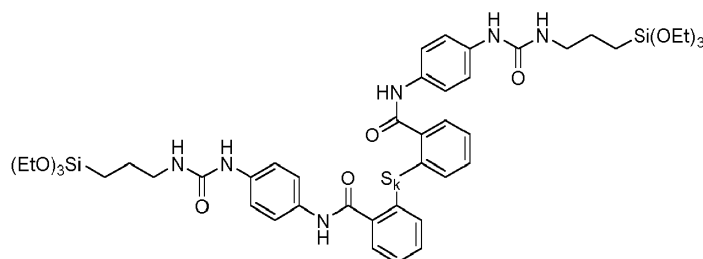
60

A este respecto, en cuanto a la fórmula I) $m = 0$, todos los R^1 son grupos etoxi, ambos R^2 son restos propilo, ambos X son grupos urea, todos los A son restos fenilo, estando dispuestos todos los enlaces en la posición para y siendo cada Y un grupo amida de ácido, cuyo átomo de nitrógeno está enlazado al respectivo resto fenilo con respecto al grupo urea (X).

El silano según la fórmula II) representa un ejemplo según la invención preferido. Con ello se consigue una rigidez especialmente alta y una menor resiliencia en la mezcla de cauchos según la invención. Por consiguiente, este último presenta indicadores de manejabilidad y frenado en mojado mejorados. A este respecto, de manera especialmente preferible k es igual a 2, con lo que se obtienen en especial medida dichas ventajas. Un silano a modo de ejemplo y preferido con $k = 2$ se representa en la fórmula IV):



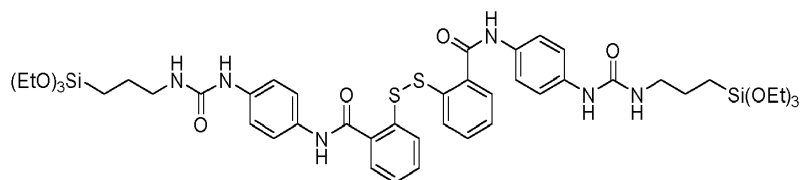
En una forma de realización especialmente preferida y a modo de ejemplo adicional de la invención, el silano según la invención presenta la siguiente fórmula III):



A este respecto, en cuanto a la fórmula I) $m = 0$, todos los R^1 son grupos etoxi, ambos R^2 son restos propilo, ambos X son grupos urea, todos los A son restos fenilo, estando dispuestos a diferencia de la fórmula II) el grupo S_k y el respectivo grupo amida de ácido en el resto fenilo en la posición orto entre sí.

El silano según la fórmula III) representa un ejemplo según la invención preferido. Con esto se consigue una rigidez especialmente alta en la mezcla de cauchos según la invención. Por consiguiente, este último presenta indicadores de manejabilidad mejorados.

A este respecto, de manera especialmente preferible k es igual a 2, con lo que se obtienen en especial medida dichas ventajas. Un silano a modo de ejemplo y preferido con $k = 2$ se representa en la fórmula V).



La mezcla de cauchos según la invención contiene al menos un silano según la invención. En principio es concebible que la mezcla de cauchos contenga varios silanos según la invención de diferentes formas de realización, es decir con dado el caso diferentes grupos X, Z, A, R^1 , R^2 , dado el caso R^3 , diferentes enlaces a los grupos aromáticos A, así como con diferentes valores k y/o m en la mezcla. En particular, la mezcla de cauchos también puede contener una mezcla de dos o de más silanos I), II), III), IV) o V). La mezcla de cauchos puede contener el silano según la invención según las fórmulas I) a V) mostradas también en combinación con otros silanos conocidos en el estado de la técnica.

Tales agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que en el átomo de silicio presentan al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente y que como otra funcionalidad presentan un grupo, que dado el caso tras la escisión pueden entrar 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 siguientes grupos químicos:

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

Así, como reactivos de acoplamiento de silano pueden usarse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con de 2 a 8 átomos de azufre, tal como, por ejemplo, tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o también mezclas de los sulfuros con de 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos de los diferentes sulfuros. A este respecto, el TESPT puede añadirse, por ejemplo, también como mezcla con negro de carbón industrial (nombre comercial X50S® de la empresa Evonik). En el estado de la técnica se conoce también una mezcla de silano, que contiene hasta del 40 al 100% en peso de disulfuros, de manera especialmente preferible del 55 al 85% en peso de disulfuros y de manera muy especialmente preferible 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 pueden utilizarse mercaptosilanos bloqueados, tal como se conocen, por ejemplo, por el documento WO 99/09036, como agente de acoplamiento de silano. También pueden utilizarse silanos, tal como se describen en el documento WO 2008/083241 A1, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Pueden usarse, por ejemplo, silanos, que se comercializan con el nombre NXT (por ejemplo, 3-(octanoilto)-1-propil-trietoxisilano) en diferentes variantes por la empresa Momentive, EE. UU., o aquellos que se comercializan con el nombre VP Si 363® por la empresa Evonik Industries.

Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula IV). Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, la mezcla de cauchos contiene el silano según la fórmula V).

En el caso de la mezcla de cauchos según la invención se trata preferiblemente de una mezcla de cauchos, que es adecuada para la utilización en neumáticos de vehículo y para ello contiene preferiblemente al menos un caucho de dieno.

Se denominan cauchos de dieno cauchos que se producen mediante la polimerización copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y por consiguiente o bien en la cadena principal o bien en los grupos laterales presentan dobles enlaces C=C. 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 polimerización por disolución y/o caucho de estireno-butadieno polimerización por emulsión y/o caucho de estireno-isopreno y/o cauchos líquidos con un peso molecular M_w de más de 20000 g/mol y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclohidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilobutadieno hidrogenado y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

En particular se utilizan caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilobutadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno en la producción de artículos de goma técnicos, tales como cinturones, correas y tubos flexibles y/o suelas de zapato.

Preferiblemente, 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 polimerización por disolución y/o caucho de estireno-butadieno polimerización por emulsión.

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

La mezcla de cauchos según la invención contiene como carga preferiblemente al menos un ácido silícico, con lo que aparecen especialmente las ventajas del silano según la invención. Los términos "ácido silícico" y "sílice" se usan como sinónimos en el marco de la presente invención. En el caso de los ácidos silícicos puede tratarse de los ácidos silícicos conocidos por el experto en la técnica, que son adecuados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, se prefiere especialmente que se use un ácido silícico precipitado, finamente distribuido, que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de desde 35 hasta 400 m²/g, preferiblemente de desde 35 hasta 350 m²/g, de manera especialmente preferible de desde 100 hasta 320 m²/g y de manera muy especialmente preferible de desde 100 hasta 235 m²/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de desde 30 hasta 400 m²/g, preferiblemente de desde 30 hasta 330 m²/g, de manera especialmente preferible de desde 95 hasta 300 m²/g y de manera muy especialmente preferible de desde 95 hasta 200 m²/g. Tales ácidos silícicos conducen, por ejemplo, en mezclas de cauchos para componentes de neumático internos a propiedades físicas especialmente buenas de los vulcanizados. Además, a este respecto pueden obtenerse ventajas en el procesamiento de la mezcla debido a una disminución del tiempo de mezclado con propiedades de producto constantes, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, como ácidos silícicos pueden, por ejemplo, tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la empresa Evonik como ácidos silícicos con una superficie BET comparativamente baja (tal como, por ejemplo, Zeosil® 1115 o Zeosil® 1085 de la empresa Solvay) como ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP de la empresa Solvay).

A este respecto, la cantidad del al menos un ácido silícico asciende preferiblemente a de 5 a 300 phr, de manera especialmente preferible a de 10 a 200 phr, de manera muy especialmente preferible a de 20 a 180 phr. En el caso de diferentes ácidos silícicos, con las cantidades indicadas quiere decirse la cantidad total de ácidos silícicos contenidos.

El dato usado en este documento phr (*parts per hundred parts of rubber by weight*, partes por cien partes de caucho en peso) es el dato de cantidad habitual en la industria del caucho para formulaciones de mezcla. La dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere en este documento a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos de alto peso molecular (M_w mayor de 50,000 g/mol) y con ello sólidos presentes en la mezcla.

El dato usado en este documento phf (*parts per hundred parts of filler by weight*, partes por cien partes de carga en peso) es el dato de cantidad usual en la industria del caucho para agentes de acoplamiento para cargas. En el marco de la presente solicitud, phf se refiere al ácido silícico presente, es decir, que otras cargas eventualmente presentes tal como negro de carbón no se tienen en cuenta en el cálculo de la cantidad de silano.

Preferiblemente, la mezcla de cauchos según la invención contiene al menos un silano de fórmula I), preferiblemente al menos el silano según la fórmula IV) y/o la fórmula V) en una cantidad de desde 1 hasta 25 phr y en el caso preferido con ácido silícico como carga preferiblemente de 2 a 20 phf.

El o los silanos según la invención se añaden durante la producción de la mezcla de cauchos según la invención preferiblemente en al menos una fase de mezcla básica, que contiene preferiblemente al menos un caucho de dieno y preferiblemente al menos un ácido silícico como carga. Por consiguiente, un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de la mezcla de cauchos según la invención, añadiéndose al menos un silano según la invención tal como se describió anteriormente preferiblemente en al menos una fase de mezcla básica. Según una forma de realización ventajosa de la invención, el al menos un silano según la invención se aplica previamente a ácido silícico y se mezcla en esta forma con la mezcla de cauchos. Por consiguiente, en el procedimiento según la invención para la producción de la mezcla de cauchos según la invención se prefiere que el al menos un silano según la invención se aplique previamente a ácido silícico y se mezcle en esta forma con la mezcla de cauchos. La mezcla básica de caucho así obtenida que contiene al menos un silano según la invención se procesa a continuación mediante la adición de productos químicos de vulcanización, véase más adelante en particular un sistema de vulcanización de azufre, para dar una mezcla terminada de caucho y a continuación se vulcaniza, con lo que se obtiene un vulcanizado según la invención de la mezcla de cauchos según la invención.

La mezcla de cauchos según la invención puede contener negro de carbón como carga adicional, concretamente de manera preferible en cantidades de desde 2 hasta 200 phr, de manera especialmente preferible de 2 a 70 phr.

Cargas dado el caso de refuerzo adicionales son, por ejemplo, nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* (CNT) incluyendo CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF, *hollow carbon fibers*) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo), grafito y grafenos y la denominada "*carbon-silica dual-phase filler*" (carga de fase doble de carbono-sílice).

La mezcla de cauchos según la invención puede contener cargas adicionales. La cantidad de cargas adicionales asciende según una forma de realización de la invención a de 0,1 a 3 phr. Según una forma de realización adicional, la cantidad de cargas adicionales asciende a 0 phr. Según una forma de realización adicional de la invención, la cantidad de cargas adicionales asciende a de 0,1 a 50 phr, preferiblemente a de 0,1 a 30 phr, de manera especialmente preferible a de 0,1 a 10 phr.

A las cargas adicionales (no de refuerzo) pertenecen en el marco de la presente invención 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). El óxido de cinc no pertenece en el marco de la presente invención a las cargas.

Por lo demás, la mezcla de cauchos puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales, que se añaden durante su producción preferiblemente en al menos una fase de mezcla básica. A estos aditivos pertenecen

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

b) activadores, tales como, por ejemplo, óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico) y/u otros activadores, tales como complejos de cinc como, por ejemplo, cinc-hexanoato de etilo,

c) ceras protectoras de ozono,

d) resinas, en particular resinas adhesivas para componentes de neumático internos, que no corresponden a las resinas hidrocarbonadas mencionadas preferiblemente más arriba,

e) adyuvantes de masticación, tal como, por ejemplo, disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y

f) adyuvantes de procesamiento, tales como en particular ésteres de ácidos grasos y jabones metálicos, como, por ejemplo, jabones de cinc y/o jabones de calcio

g) plastificantes, tales como en particular plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, como, por ejemplo, MES (solvato de extracción suave) o RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático de destilado tratado) o aceites de caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL) preferiblemente con un contenido de compuestos aromáticos policíclicos de menos del 3% en peso según el método IP 346 o aceite de colza o facticios o polímeros líquidos, cuyo peso molecular promedio (determinación según GPC = cromatografía de permeación en gel, basándose en la norma BS ISO 11344:2004) se encuentra entre 500 y 20000 g/mol, prefiriéndose especialmente aceites minerales como plastificantes. En el caso de usar aceite mineral, este se selecciona preferiblemente 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 (solventes de extracción suaves) y/o aceites nafténicos.

La proporción en cantidad de la cantidad total de aditivos adicionales asciende a de 3 a 150 phr, preferiblemente a de 3 a 100 phr y de manera especialmente preferible a de 5 a 80 phr. En la proporción de cantidad total de los aditivos adicionales puede estar contenido óxido de cinc (ZnO) en las cantidades mencionadas anteriormente. A este respecto, puede tratarse de todos los tipos de óxido de cinc conocidos por el experto en la técnica, como, por ejemplo, granulado o polvo de ZnO. El óxido de cinc usado convencionalmente presenta por regla general una superficie BET de menos de 10 m²/g. Pero también puede usarse un óxido de cinc con una superficie BET de desde 10 hasta 100 m²/g, tal como, por ejemplo, los denominados "nanoóxidos de cinc".

La vulcanización de la mezcla de cauchos según la invención se realiza preferiblemente en presencia de azufre y/o donadores de azufre con ayuda de aceleradores de la vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de la vulcanización al mismo tiempo como donadores de azufre. A este respecto, el acelerador se selecciona del grupo que consiste en aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Se prefiere el uso de un acelerador de sulfenamida, que se selecciona del grupo que consiste en N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiacil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS) o de un acelerador de guanidina tal como difenilguanidina (DPG).

A este respecto, como sustancia donadora de azufre pueden usarse 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 preferiblemente del grupo que contiene, por ejemplo, disulfuros de tiuram, como, por ejemplo, disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), y/o tetrasulfuros de tiuram, como, por ejemplo, tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), y/o ditiofosfatos, como, por ejemplo DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexiltiofosforilo) (por ejemplo, Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiofosfato de cinc (por ejemplo, Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de cinc, y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo. También sistemas formadores de redes adicionales, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, con los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas formadores de redes, tal como se describen en el documento WO 2010/049216 A2, pueden utilizarse en la mezcla de cauchos. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que se reticula con una funcionalidad mayor de cuatro, y al menos un acelerador de la 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 retardadores de la vulcanización.

Los términos "vulcanizado" y "reticulado" se usan de manera sinónima en el marco 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 fase de mezcla terminada. La producción de la mezcla de cauchos reticuable con azufre según la invención tiene lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en primer lugar en una o varias etapas de mezclado se produce una mezcla básica con todos los componentes aparte del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que incluyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última fase de mezcla se genera la mezcla terminada. La mezcla terminada se procesa adicionalmente, por ejemplo, mediante una operación de extrusión o calandrado y se lleva a la forma correspondiente. A continuación, tiene lugar el procesamiento adicional mediante vulcanización, teniendo lugar debido al sistema de vulcanización añadido en el marco de la presente invención una reticulación con azufre.

La mezcla de cauchos según la invención descrita anteriormente es especialmente adecuada para el uso en neumáticos de vehículo, en particular ruedas neumáticas de vehículo. A este respecto, en principio es concebible la aplicación en todos los componentes de neumático, en particular en una banda de rodadura, en particular en el casquete de una banda de rodadura con una construcción de casquete/base. A este respecto, el casquete es la parte de la banda de rodadura del neumático de vehículo, que entra en contacto con la calzada, mientras que la base es la parte interna que se encuentra radialmente debajo de la banda de rodadura, que no entra en contacto con la calzada.

Para su uso en neumáticos de vehículo, la mezcla se lleva como mezcla terminada antes de la vulcanización preferiblemente a la forma de una banda de rodadura y se aplica durante la producción de la pieza bruta de neumático de vehículo tal como se conoce. La producción de la mezcla de cauchos según la invención para su uso como pared lateral u otra mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículo tiene lugar tal como ya se ha descrito. La diferencia radica en la conformación tras la operación de extrusión o el calandrado de la mezcla. Las formas así obtenidas de la mezcla de cauchos todavía no vulcanizada para una o varias mezclas de cuerpo diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta de neumático. A este respecto, como mezcla de cuerpo se las mezclas de cauchos para los componentes internos de un neumático, tal como sustancialmente faldilla de goma, alma interna (capa interna), perfil de núcleo, cinturón, reborde, perfil de cinturón, carcasa, refuerzo de talón, perfil de talón, perfil de pestaña y cubierta. La pieza bruta de neumático todavía no vulcanizada se vulcaniza a continuación. Para el uso de la mezcla de cauchos según la invención en correas y cinturones, en particular en cinturones de transporte, la mezcla todavía no vulcanizada extruida se lleva a la forma correspondiente y al mismo tiempo o después se dota a menudo de soportes de resistencia, por ejemplo, fibras sintéticas o cordones de acero. En la mayoría de los casos se obtiene así una estructura de múltiples capas, compuesta por una y/o varias capas de mezcla de cauchos, una y/o varias capas de soportes de resistencia iguales y/o diferentes y una y/o varias capas adicionales de la misma y/o de otra mezcla de cauchos.

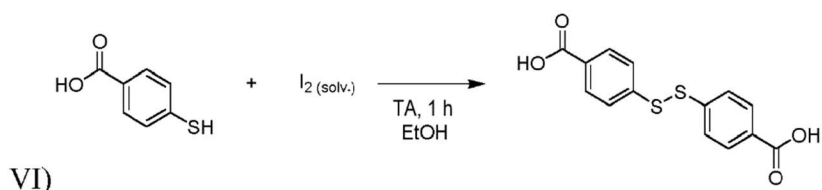
Un objeto adicional de la presente invención es un neumático de vehículo, que presenta la mezcla de cauchos según la invención que contiene al menos un silano según la invención en al menos un componente. El neumático de vehículo vulcanizado presenta al menos en un componente un vulcanizado de al menos una mezcla de cauchos según la invención. El experto en la técnica conoce que la mayoría de las sustancias, tal como, por ejemplo, los cauchos y silanos contenidos, en particular el silano según la invención, se encuentran o bien ya tras el mezclado o bien solo tras la vulcanización en una forma modificada químicamente. Por neumáticos de vehículo se entienden en el marco de la presente invención ruedas neumáticas de vehículo y neumáticos de goma maciza, incluyendo neumáticos para vehículos industriales y de obra, neumáticos de camiones, de turismos, así como de vehículos de dos ruedas.

Preferiblemente, el neumático de vehículo según la invención presenta la mezcla de cauchos según la invención al menos en la banda de rodadura. Preferiblemente, el neumático de vehículo según la invención presenta la mezcla de cauchos según la invención al menos en la pared lateral. La mezcla de cauchos según la invención es además adecuada también para otros componentes de neumáticos de vehículo, tal como, por ejemplo, en particular el perfil de pestaña, así como componentes de neumático internos. La mezcla de cauchos según la invención es además adecuada también para otros artículos de goma técnicos, tales como fuelles, cintas transportadoras, resortes de aire, cinturones, correas o tubos flexibles, así como suelas de zapato.

A continuación, se explicará más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización.

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

1. Producción de disulfuro de bis-(4-carboxifenilo) según el esquema de síntesis según la fórmula VI)



A una disolución de ácido 4-mercaptobenzoico (7,50 g, 48,6 mmol, 1,0 eq.) en etanol (500 ml, EtOH) se le vertió a temperatura ambiente gota a gota una disolución de yodo etanólica, saturada (en total 25 ml). Durante la adición la disolución de yodo se decoloró y la mezcla de reacción se enturbió. Se continuó con la adición de yodo hasta que la suspensión producida adoptó un color amarillo pálido debido al yodo en exceso.

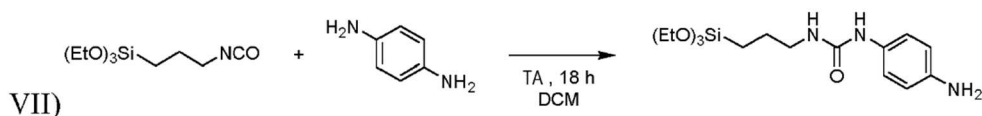
A continuación, se filtró la mezcla de reacción por medio de un embudo Büchner y se lavó el residuo con agua desmineralizada fría (4 x 50 ml) y etanol frío (4 x 50 ml), para eliminar el yodo en exceso.

Tras secar a alto vacío pudo aislarse el compuesto objetivo en forma de un polvo blanco (6,69 g, 21,8 mmol, 90%).

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆; dimetilsulfóxido) δ 13,08 (s, 2H), 7,97 - 7,88 (m, 4H), 7,67 - 7,59 (m, 4H).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ 167,22, 141,16, 130,83, 130,31, 126,54.

2. Producción de 1-(4'-aminofenil)-3-(3''-(triethoxisilil)propil)-urea según el esquema de síntesis según la fórmula VII)



A una disolución de *para*-fenilendiamina (10,00 g, 92,5 mmol, 2,0 eq.) en diclorometano (300 ml de DCM) se le vertió a temperatura ambiente gota a gota 3-(isocianatopropil)-triethoxisilano (11,44 ml, 11,44 g, 46,2 mmol, 1,0 eq.). Tras agitar durante la noche se eliminó el disolvente en el evaporador rotativo y pudo obtenerse un sólido gris (21,57 g) como producto bruto.

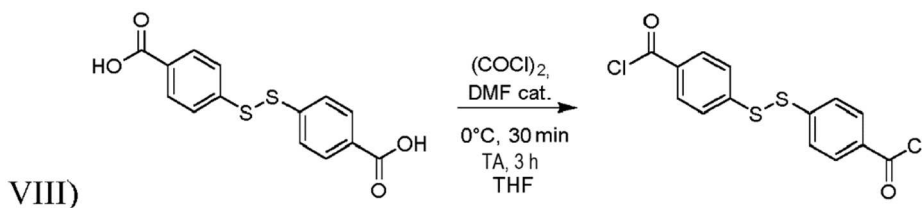
La purificación mediante cromatografía en columna tuvo lugar en varias porciones pequeñas de en cada caso aproximadamente 3 - 4 g (en cada caso aproximadamente un 74% en peso de rendimiento) en gel de sílice (DCM/EtOH 9:1).

Tras el secado a alto vacío pudo aislarse el compuesto objetivo en forma de un sólido ligeramente gris (extrapolado para todo el producto: 15,96 g, 44,9 mmol, 97% con respecto a silano).

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7,82 (s, 1H), 6,98 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 6,45 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 5,91 (t, *J* = 5,8 Hz, 1H), 4,66 (s, 2H), 3,74 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H), 3,00 (q, *J* = 6,8 Hz, 2H), 1,48 - 1,39 (m, 2H), 1,14 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H), 0,57 - 0,49 (m, 2H).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ 155,69, 143,33, 129,62, 120,22, 114,12, 57,70, 41,81, 23,49, 18,24, 7,25.

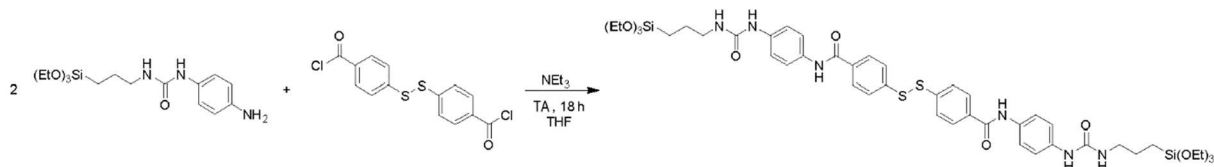
3. Producción de disulfuro de bis-(4-carboxilclorurofenilo) (*in situ*) según el esquema de síntesis según la fórmula VIII)



A una suspensión de disulfuro de bis-(4-carboxifenilo) (1,96 g, 6,4 mmol, 1,0 eq.) en tetrahidrofurano (60 ml de THF) se le vertió dimetilformamida (0,1 ml de DMF, cat.). A 0°C se vertió cloruro de oxalilo (5,49 ml, 8,12 g, 64,0 mmol, 10,0 eq.) gota a gota a la mezcla de reacción y se agitó durante 30 min a esa temperatura. A continuación se agitó la disolución amarilla producida durante 3 h más a TA. Después se eliminaron mediante destilación el disolvente y el cloruro de oxalilo en exceso. Pudo aislarse un sólido amarillo, que se usó sin análisis o purificación adicional (debido a la reactividad) para la siguiente etapa de síntesis.

4. Producción del silano según la fórmula II) según el esquema de síntesis según la fórmula IX)

IX)



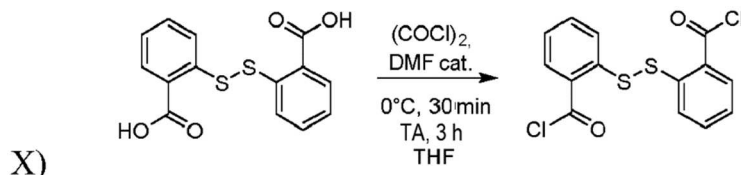
A una disolución de 1-(4'-aminofenil)-3-(3''-(triethoxisilil)propil)-urea (2,55 g, 7,17 mmol, 2,2 eq.) y trietilamina (2,11 ml, 1,65 g, 16,3 mmol, 5,0 eq.) en THF (10 ml) se le añadió gota a gota a TA una disolución de disulfuro de bis-(4-carboxilclorurofenilo) (1,12 g, 3,26 mmol, 1,0 eq.) en THF (40 ml) a lo largo de un periodo de tiempo de 15 min. La suspensión amarilla pálida producida se agitó a continuación durante la noche y después se eliminó mediante filtración. La torta de filtración se lavó con THF frío (2 x 10 ml). Tras secar a alto vacío pudo aislarse el compuesto objetivo en forma de un polvo blanco (2,39 g, 2,44 mmol, 75%).

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10,13 (s, 2H), 8,45 (s, 2H), 7,94 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H), 7,67 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H), 7,56 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H), 7,34 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H), 6,23 (t, *J* = 5,8 Hz, 2H), 3,74 (q, *J* = 7,0 Hz, 12H), 3,03 (q, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,52 - 1,41 (m, 4H), 1,14 (t, *J* = 7,0 Hz, 18H), 0,60 - 0,51 (m, 4H).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ 164,32, 155,34, 139,05, 136,78, 134,16, 132,49, 128,75, 126,38, 121,10, 117,79, 57,80, 56,12, 41,84, 23,45, 18,31, 7,32.

²⁹Si-RMN (99 MHz, DMSO-*d*₆) δ -44,52.

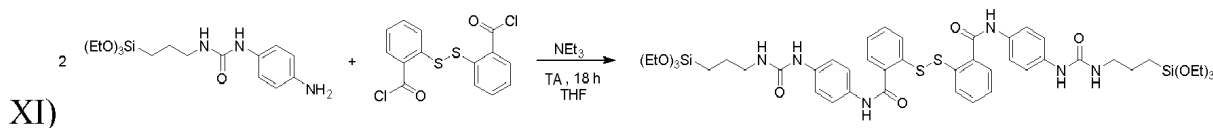
La producción del silano V) como ejemplo según la invención adicional, es decir del silano con enlace orto con respecto al grupo disulfuroso, tiene lugar en principio de manera análoga a la producción del silano IV). Por tanto, a continuación, se describen solo las diferencias. La síntesis parte del disulfuro de bis-(2-carboxifenilo) que puede obtenerse comercialmente, que se hace reaccionar según el esquema X) por medio de cloruro de oxalilo para dar disulfuro de bis-(2-carboxilclorurofenilo):



A una suspensión de disulfuro de bis-(2-carboxifenilo) (2,94 g, 9,6 mmol, 1,0 eq.) en THF (60 ml) se le vertió DMF (0,15 ml, cat.). A 0°C se vertió cloruro de oxalilo (8,23 ml, 12,19 g, 96,0 mmol, 10,0 eq.) gota a gota a la mezcla de reacción y se agitó durante 30 min a esa temperatura. A continuación, se agitó la disolución amarilla producida durante 3 h más a TA. Después se eliminó mediante destilación el disolvente y el cloruro de oxalilo en exceso.

Pudo aislarse un sólido amarillo, que se usó sin análisis o purificación adicional (debido a la reactividad) para la siguiente etapa de síntesis.

A continuación, tiene lugar según el esquema de síntesis XI) la reacción con 1-(4-aminofenil)-3-(3-(triethoxisilil)propil)-urea, que se produce tal como se describió anteriormente.



A una disolución de 1-(4-aminofenil)-3-(3-(triethoxisilil)propil)-urea (7,51 g, 21,1 mmol, 2,2 eq.) y trietilamina (6,65 ml, 4,86 g, 48,0 mmol, 5,0 eq.) en THF (30 ml) se le añadió gota a gota a TA una disolución de disulfuro de bis-(2-carboxilclorurofenilo) (3,30 g, 9,6 mmol, 1,0 eq.) en THF (80 ml) a lo largo de un periodo de tiempo de 15 min. La suspensión amarilla pálida producida se agitó a continuación durante la noche y después se eliminó mediante filtración. Se concentró el filtrado y se eliminó mediante filtración de nuevo el sólido precipitado. La torta de filtración se lavó con THF frío (2 x 25 ml) y agua desmineralizada (2 x 25 ml). Tras secar a alto vacío pudo aislarse el compuesto objetivo en forma de un polvo blanco (2,70 g, 2,75 mmol, 29%).

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10,41 (s, 2H), 8,39 (s, 2H), 7,76 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,72 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,60 (d, *J* = 9,0 Hz, 3H), 7,50 (ddd, *J* = 8,5, 7,4, 1,5 Hz, 2H), 7,40 - 7,34 (m, 6H), 6,14 (t, *J* = 5,7 Hz, 2H), 3,75 (q, *J* = 7,0 Hz, 12H), 3,05 (q, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,54 - 1,42 (m, 4H), 1,15 (t, *J* = 7,0 Hz, 18H), 0,63 - 0,51 (m, 4H).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ 165,20, 155,21, 136,85, 136,49, 134,67, 132,32, 131,30, 128,37, 126,25, 126,09, 120,76, 117,77, 57,73, 41,77, 23,39, 18,25, 7,27.

²⁹Si-RMN (99 MHz, DMSO-*d*₆) δ -44,57.

El silano producido según la fórmula IV) y/o V) se mezcla con una mezcla de cauchos según la invención que contiene al menos un caucho de dieno y al menos un ácido silícico como carga. Preferiblemente se aplica el silano según la fórmula IV) y/o V) a este respecto previamente a un ácido silícico y a continuación se añade en esta forma a la mezcla de cauchos.

La aplicación a ácido silícico tiene lugar, por ejemplo, de la siguiente manera:

A una suspensión de ácido silícico, por ejemplo, ácido silícico granulado, en DMF se le vierte a temperatura ambiente una disolución del silano según la fórmula IV) y/o V) en la relación deseada de ácido silícico/silano disuelto en DMF. Por ejemplo, se usan 31,2 g de ácido silícico (VN3, empresa Evonik) y 4,62 g del silano según la fórmula IV) y/o V). La suspensión producida se agita durante la noche a 120°C y a continuación se elimina el disolvente a presión reducida. Tras un día de secado a alto vacío a 40°C se tritura el ácido silícico modificado así obtenido por medio de un mortero. A continuación, se seca un día más a 40°C a alto vacío.

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

A continuación, se describen mezclas de cauchos según la invención a modo de ejemplo que contienen los silanos según la fórmula IV) o V) y se comparan con mezclas de cauchos que contienen un silano conocido por el estado de la técnica. Las composiciones y los resultados se resumen en la tabla 1. Las mezclas comparativas están identificadas con V, las mezclas según la invención con E. A este respecto, las mezclas V1 y E1, así como V2 y E2 así como V3 y E3 y E4 contienen en cada caso cantidades molares iguales del silano del estado de la técnica (V1, V2, V3) o del silano según la invención IV) (E1, E2, E3) o del silano según la invención V) (E4).

Los silanos están aplicados en cada caso al ácido silícico (95 phr en cada mezcla), de modo que se mezcló el ácido silícico modificado con silano en cada caso. Los datos de cantidad se refieren con ello a los productos de las reacciones de modificación, habiéndose utilizado en cada mezcla 95 phr de ácido silícico. Por consiguiente, la cantidad restante (diferencia: valor de la tabla menos 95 phr) representa silano unido al ácido silícico.

La producción de la mezcla tuvo lugar por lo demás según el procedimiento habitual en la industria del caucho en las condiciones habituales en dos etapas en una mezcladora de laboratorio con un volumen de 80 mililitros a 3 litros, en la que en primer lugar se mezclaron en la primera fase de mezcla (fase de mezcla básica) todos los componentes aparte del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que incluyen en la vulcanización) durante de 200 a 600 segundos a de 145 a 165°C, temperaturas objetivo de desde 152 hasta 157°C. Mediante la adición del sistema de vulcanización en la segunda fase (fase de mezcla terminada) se generó la mezcla terminada, mezclándose durante de 180 a 300 segundos a de 90 a 120°C. A partir de todas las mezclas se produjeron probetas mediante vulcanización tras t_{95} (medido en el reómetro de disco móvil según la norma ASTM D 5289-12/ISO 6502) a presión a 160°C y con estas probetas se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de prueba indicados a continuación.

- Dureza Shore-A (Sh A) a temperatura ambiente según la norma ISO 868
- Resiliencia a temperatura ambiente según la norma ISO 4662
- Módulo de memoria dinámico E' a 55°C según la norma DIN 53 513 a un alargamiento del 0,15% y del 6%
- Valor de tensión a un alargamiento del 50%, del 100%, del 200%, del 300% y del 400% a temperatura ambiente según la norma ISO 37, probeta barra con reborde del tipo 3

Sustancias usadas:

- a) Ácido silícico: Ultrasil® VN3, empresa Evonik, en cada caso 95 phr, cantidad restante en cada caso de silano unido
- b) TESP (disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo))
- c) Silano según la invención según la fórmula IV), producido tal como se describió anteriormente
- d) Silano según la invención según la fórmula V), producido tal como se describió anteriormente
- e) Agente antienviejecimiento, cera protectora de ozono, óxido de cinc, ácido esteárico
- f) DPG y CBS

Como puede reconocerse en la tabla 1, las mezclas de cauchos E1 a E4 se encuentran a un nivel de rigidez mayor y presentan una dureza mayor. Por consiguiente, los ejemplos de realización según la invención, es decir las mezclas con los silanos producidos según la invención muestran en particular indicadores de manejabilidad mejorados.

Los ejemplos según la invención E1 a E3 que contienen el silano según la fórmula IV) presentan además de las resiliencias menores (en comparación con V1 a V3) indicadores de frenado en mojado mejorados.

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	V2	V3	E1	E2	E3	E4
NR	phr	20	20	20	20	20	20	20
SSBR	phr	80	80	80	80	80	80	80
TDAE	phr	35	35	35	35	35	35	35
Ácido silícico ^{a)} + TESP ^{b)}	phr	98,4	99,4	100,5	-	-	-	-
Ácido silícico ^{a)} + silano IV) ^{c)}	phr	-	-	-	102,7	105,2	107,8	-
Ácido silícico ^{a)} + silano V) ^{d)}	phr	-	-	-	-	-	-	107,8
Otros aditivos ^{e)}	phr	9	9	9	9	9	9	9
Acelerador ^{f)}	phr	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Azufre	phr	2	2	2	2	2	2	2
Propiedades								
S50	MPa	1,1	1,2	1,2	1,4	1,5	1,9	1,8
S100	MPa	1,9	1,9	2,0	2,3	2,6	3,1	3,0
S200	MPa	3,9	4,0	4,2	4,7	5,8	6,3	6,1
S300	MPa	6,3	6,6	7,0	7,6	9,6	10,1	9,7
S400	MPa	9,0	9,2	9,9	10,8	13,4	13,8	13,3
E' (6%)	MPa	8,5	9,5	8,3	10,1	10,5	11,6	10,9
E' (0,15%)	MPa	17,0	18,7	16,0	21,5	21,6	24,9	29,8
Dureza TA	ShA	71,4	71,9	71,5	75	77,9	79	79,7
Resil. TA	%	17,4	17,4	18	15,8	16,6	15,8	25,4

REIVINDICACIONES

1.- Silano según la fórmula I):

5 I) $(R^1)_oSi-R^2-X-A-Y-[A-Y]_m-A-S_k-A-[-Y-A]_m-Y-A-X-R^2-Si(R^1)_o$

10 en la que o puede ser = 1, 2 o 3 y k es un número entero mayor que o igual a 2 y los restos R^1 dentro de los grupos sililo $(R^1)_oSi-$ y a ambos lados de la molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de grupos alcoxi con de 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalcoxi con de 4 a 10 átomos de carbono, grupos fenoxi con de 6 a 20 átomos de carbono, grupos arilo con de 6 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alquenilo con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinilo con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con de 7 a 20 átomos de carbono, halogenuros o

15 grupos alquilpoliéter $-O-(R^6-O)_r-R^S$, donde R^6 son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbonados C_1-C_{30} divalentes, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, preferiblemente $-CH_2-CH_2-$, r es un número entero de desde 1 hasta 30, preferiblemente de 3 a 10, y R^S son grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo monovalentes, ramificados o no ramificados, no sustituidos o sustituidos, preferiblemente grupo alquilo $-C_{13}H_{27}$

20 o

dos R^1 forman un grupo dialcoxi cíclico con de 2 a 10 átomos de carbono, siendo entonces o < 3,

o dos o más silanos según la fórmula I) pueden estar entrelazados a través de restos R^1 ; y

25 pudiendo ser los restos R^2 dentro de una molécula iguales o diferentes y siendo grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 20 átomos de carbono o grupos cicloalquilo con de 4 a 12 átomos de carbono o grupos arilo con de 6 a 20 átomos de carbono o grupos alquenilo con de 2 a 20 átomos de carbono, grupos alquinilo con de 2 a 20 átomos de carbono o grupos aralquilo con de 7 a 20 átomos de carbono; y

30 pudiendo ser los grupos X dentro de una molécula iguales o diferentes entre sí y seleccionándose de los grupos $-HNC(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)NH-$, $-HNC(=O)O-$, $-R^3NC(=O)NR^3-$, $-R^3NC(=NR^3)NR^3-$, $-R^3NC(=S)NR^3-$, pudiendo ser los restos R^3 dentro de un grupo X y de una molécula iguales o diferentes y seleccionándose de un átomo de hidrógeno o tal como se define para R^2 con la condición de que al menos un R^3

35 pudiendo ser los grupos A dentro de una molécula iguales o diferentes entre sí y siendo grupos aromáticos, y

40 pudiendo ser los grupos Y dentro de una molécula iguales o diferentes entre sí y seleccionándose de los grupos $-HNC(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)NH-$, $-HNC(=O)O-$, $-R^4NC(=O)NR^4-$, $-R^4NC(=NR^4)NR^4-$, $-R^4NC(=S)NR^4-$, pudiendo ser los restos R^4 dentro de un grupo Y y de una molécula iguales o diferentes y seleccionándose de un átomo de hidrógeno o tal como se define para R^2 con la condición de que al menos un R^4 dentro de cada grupo Y sea un átomo de hidrógeno; y siendo cada m independientemente entre sí un número entero de desde 0 hasta 4, y pudiendo encontrarse el silano también en forma de oligómeros, que se producen mediante la hidrólisis y la condensación de silanos de fórmula I).

2.- Silano según la reivindicación 1, **caracterizado porque** cada m = 0.

3.- Silano según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los grupos X se seleccionan de los grupos $-HNC(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-OC(=O)NH-$, $-HNC(=O)O-$, $-R^3NC(=O)NR^3-$, $-R^3NC(=NR^3)NR^3-$, $-R^3NC(=S)NR^3-$.

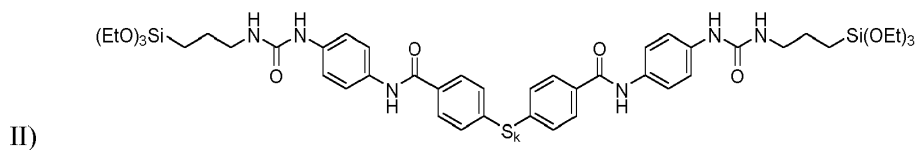
4.- Silano según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los grupos Y se seleccionan de los grupos $-HNC(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-OC(=O)NH-$, $-HNC(=O)O-$, $-R^4NC(=O)NR^4-$, $-R^4NC(=NR^4)NR^4-$, $-R^4NC(=S)NR^4-$.

5.- Silano según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los grupos aromáticos A se seleccionan del grupo que consiste en restos fenilo, naftilo, piridilo, piridacilo, pirimidilo, piracilo, triacilo, quinililo, pirrol, furano, tiofeno, pirazol, imidazol, tiazol y oxazol.

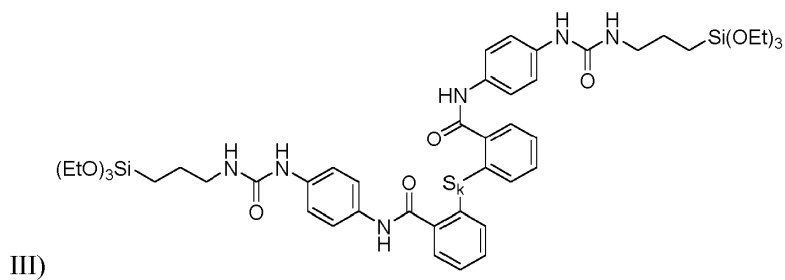
6.- Silano según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los restos R^1 son grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono o grupos alcoxi con de 1 a 6 átomos de carbono o halogenuros.

7.- Silano según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los restos R^2 son grupos alquilo lineales o ramificados con de 2 a 8 átomos de carbono o grupos cicloalquilo con de 4 a 8 átomos de carbono.

8.- Silano según la reivindicación 1, **caracterizado porque** presenta la siguiente fórmula II):



5 9.- Silano según la reivindicación 1, **caracterizado porque** presenta la siguiente fórmula III):



10.- Silano según una de las reivindicaciones anteriores, siendo k un número entero de desde 2 hasta 8.

11.- Mezcla de cauchos que contiene al menos un silano según una de las reivindicaciones 1 a 10.

12.- Neumático de vehículo, que presenta la mezcla de cauchos según la reivindicación 11 en al menos un componente.