

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 957**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2018** **E 18206633 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020** **EP 3489247**

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

30 Prioridad:

28.11.2017 DE 102017221259

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

16.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 805 957 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de silanos y procedimiento para su producción

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

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

10
$$R^1R^2R^3Si-X^1-(-S_x-Y-)_{m-}(-S_x-X^2-SiR^1R^2R^3)_n.$$

Por el documento JP2012149189 se conoce el silano de fórmula $(R^1O)_iR^2_{(3-i)}Si-R^3-(S_mR^4)_n-S-R^5$, siendo $R^5 = -C(=O)-R^6$, $R^6 = C1-C20$.

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

$$(R^1O)_{(3-P)}(R^2)_PSi-R^3-S_m-R^4-(S_n-R^4)_q-S_m-R^3-Si(R^2)_P(OR^1)_{(3-P)}.$$

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

20
$$[R^2R^3R^4Si-R^5-S-R^6-R^7]R^1.$$

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

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

30 Por el documento WO 2006/013060 se conocen polisiloxanos sustituidos. Como eductos en algunos ejemplos se utilizan, entre otras, mezclas de $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2S(CH_2)_{2/3}SH$ y $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2S-(CH_2)_{2/3}S(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$.

Además, por VLASOVA N N ET AL: "Photochemical addition of 1,2-ethanediol to alkenyltrichloro- and triorganylalkenylsilanes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY U, CONSULTANTS BUREAU, NUEVA YORK, NY, EE. UU., tomo 53, n.º 2, 1 de enero de 1983, páginas 329-333, XP009086174 se conoce la reacción de un vinilsilano con un dimercaptocompuesto.

El objetivo de la presente invención es poner a disposición mezclas de silanos, que con respecto a los silanos conocidos por el estado de la técnica conduzcan a mezclas de goma con una resistencia a la rodadura mejorada. Además, las mezclas de silanos según la invención conducen a una solución ventajosa del conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y la adherencia en superficie mojada.

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

45
$$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-(S-R^4)_n-S-R^5 \quad (I),$$

y un silano de fórmula II

50
$$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-(S-R^4)_z-S-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y} \quad (II),$$

en las que R^1 son iguales o diferentes y son grupos alcoxi C1-C10, preferiblemente grupos metoxi o etoxi, grupo fenoxi, grupos cicloalcoxi C4-C10 o grupo alquil poliéter $-O-(R^6-O)_r-R^7$, siendo R^6 iguales o diferentes y siendo un grupo hidrocarbonado C1-C30, preferiblemente $-CH_2-CH_2-$, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente, siendo r un número entero de desde 1 hasta 30, preferiblemente de 3 a 10, y siendo R^7 grupos alquilo, alqueno, arilo o aralquilo no sustituidos o sustituidos, ramificados o no ramificados monovalentes, preferiblemente grupo alquilo $C_{13}H_{27}$,

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

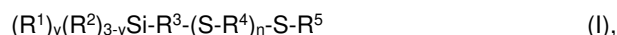
R^3 son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbonado C1-C30, preferiblemente C1-C20, de manera especialmente preferible C1-C10, de manera muy especialmente preferible C2-C7, de manera particularmente preferible CH_2CH_2 y $CH_2CH_2CH_2$, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático,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

R⁴ son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbonado C1-C30, preferiblemente C1-C20, de manera especialmente preferible C1-C10, de manera muy especialmente preferible C2-C7, de manera particularmente preferible (CH₂)₆, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente.

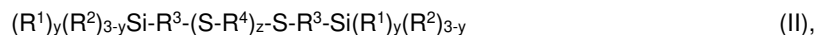
R⁵ es un -C(=O)-CH₃, -C(=O)-C₂H₅, -C(=O)-C₃H₇, -C(=O)-C₄H₉, -C(=O)-C₅H₁₁, -C(=O)-C₆H₁₃, -C(=O)-C₇H₁₅, -C(=O)-C₈H₁₇, -C(=O)-C₉H₁₉, -C(=O)-C₁₀H₂₁, -C(=O)-C₁₁H₂₃, -C(=O)-C₁₂H₂₅, -C(=O)-C₁₃H₂₇, -C(=O)-C₁₄H₂₉, -C(=O)-C₁₅H₃₁, -C(=O)-C₁₆H₃₃ o -C(=O)-C₁₇H₃₅, y n es 1, 2 o 3, y son iguales o diferentes y son 1, 2 o 3, z es 1, 2 o 3, y la relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II asciende a 20:80 - 90:10.

La relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II puede ser preferiblemente de 25:75 - 85:15, de manera especialmente preferible de 25:75-80:20, de manera muy especialmente preferible de 30:70 - 75:25.

Preferiblemente, la mezcla de silanos puede contener un silano de fórmula I



y un silano de fórmula II

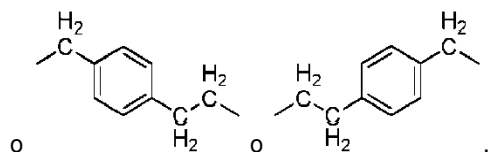


siendo n igual a 1, siendo z igual a 1 y teniendo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 e y el mismo significado que se describió anteriormente.

La mezcla de silanos según la invención puede contener aditivos adicionales o estar compuesta solo por silanos de fórmula I y silanos de fórmula II.

La mezcla de silanos según la invención puede contener oligómeros, que se generan mediante la hidrólisis y la condensación de los silanos de fórmula I y/o silanos de fórmula II.

La mezcla de silanos según la invención puede estar aplicada sobre un soporte, por ejemplo, cera, polímero o negro de carbón. La mezcla de silanos según la invención puede estar aplicada sobre un ácido silícico, pudiendo haber tenido lugar la unión física o químicamente.

[illegible]

R¹ puede ser preferiblemente metoxi o etoxi.

R⁵ es -C(=O)-CH₃, -C(=O)-C₂H₅, -C(=O)-C₃H₇, -C(=O)-C₄H₉, -C(=O)-C₅H₁₁, -C(=O)-C₆H₁₃, -C(=O)-C₇H₁₅, -C(=O)-C₈H₁₇, -C(=O)-C₉H₁₉, -C(=O)-C₁₀H₂₁, -C(=O)-C₁₁H₂₃, -C(=O)-C₁₂H₂₅, -C(=O)-C₁₃H₂₇, -C(=O)-C₁₄H₂₉, -C(=O)-C₁₅H₃₁, -C(=O)-C₁₆H₃₃ o -C(=O)-C₁₇H₃₅.

Los silanos de fórmula I pueden ser preferiblemente:

$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_3\text{H}_7$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_{11}$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{13}$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_9\text{H}_{19}$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$.

(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₅H₃₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,

- 5 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-CH₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₃H₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₅H₁₁,
 10 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₇H₁₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₁H₂₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 15 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₅H₃₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,

- (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-CH₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₂H₅,
 20 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅,
 25 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,

- 30 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₃H₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₄H₉,
 35 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₅H₁₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₁H₂₃,
 40 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₅H₃₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,

De manera particularmente preferible, los silanos de fórmula I son

- 45 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅ y (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅.

Los silanos de fórmula II pueden ser preferiblemente:

- 50 (EtO)₃Si-CH₂-S-CH₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-CH₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-CH₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
 55 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
 60 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₃-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₄-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₄-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 65 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₄-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,

(EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₅-S-CH₂-Si(OEt)₃,
(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₅-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₅-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,

5 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₆-S-CH₂-Si(OEt)₃,
(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃.

De manera particularmente preferible, el silano de fórmula II es

10 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃.

Se prefiere de manera muy especial una mezcla de silanos a partir de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-(S-(CH₂)₆)_n-S-C(=O)-R⁵ y (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, siendo n igual a 1.

15 Se prefiere excepcionalmente una mezcla de silanos a partir de (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅ o (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅ y (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃.

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

(R¹)_y(R²)_{3-y}Si-R³-(S-R⁴)_n-S-R⁵ (I),

25 y un silano de fórmula II

(R¹)_y(R²)_{3-y}Si-R³-(S-R⁴)_z-S-R³-Si(R¹)_y(R²)_{3-y} (II),

en las que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, n, y y z tienen el significado mencionado anteriormente,

30 en una relación molar de 20:80 - 90:10, preferiblemente de 25:75 - 85:15, de manera especialmente preferible de 25:75-80:20, de manera muy especialmente preferible de 30:70 - 75:25.

Preferiblemente puede mezclarse un silano de fórmula I

35 (R¹)_y(R²)_{3-y}Si-R³-(S-R⁴)_n-S-R⁵ (I),

y un silano de fórmula II

40 (R¹)_y(R²)_{3-y}Si-R³-(S-R⁴)_z-S-R³-Si(R¹)_y(R²)_{3-y} (II),

en las que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ e y tienen el significado mencionado anteriormente y n es igual a 1 y z = 1.

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

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

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

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

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

65 Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo n = 1 y z = 1, que está caracterizado porque

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



con un compuesto de halógeno de fórmula IV



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

en una relación molar de fórmula (III) con respecto a fórmula (IV) de 34:66 - 76:24

y en una segunda etapa se hace reaccionar el producto de la primera etapa de procedimiento con una sal de un ácido tiocarboxílico de fórmula (V)



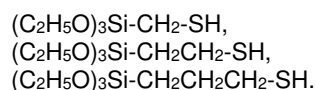
en la que R^5 tiene el significado mencionado anteriormente,

o en la segunda etapa se hace reaccionar el producto de la primera etapa de procedimiento con NaSH y a continuación un cloruro de ácido de fórmula (VI)

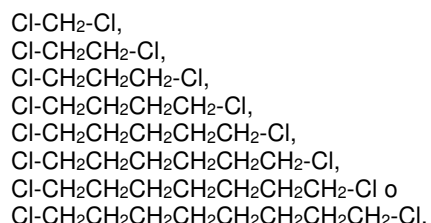


en la que R^5 tiene el significado mencionado anteriormente.

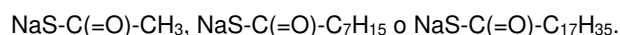
Los mercaptosilanos de fórmula III pueden ser preferiblemente:



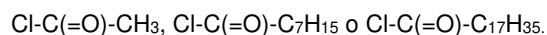
Los compuestos de halógeno de fórmula IV pueden ser preferiblemente:



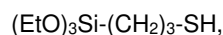
Las sales de un ácido tiocarboxílico de fórmula (V) pueden ser preferiblemente:



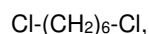
Los cloruros de ácido de fórmula (VI) pueden ser preferiblemente:



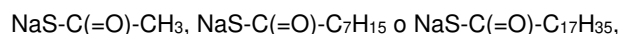
De manera particularmente preferible, el mercaptosilano de fórmula III puede ser



el compuesto de halógeno de fórmula IV



y el ácido tiocarboxílico de fórmula V



o el mercaptosilano de fórmula III puede ser

(EtO)₃Si-(CH₂)₃-SH,

el compuesto de halógeno de fórmula IV

Cl-(CH₂)₆-Cl,

y el cloruro de ácido de fórmula VI

Cl-C(=O)-CH₃, Cl-C(=O)-C₇H₁₅ o Cl-C(=O)-C₁₇H₃₅.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La reacción en la segunda etapa del procedimiento para la producción de la mezcla de silanos según la invención, siendo $n = 1$ y $z = 1$, puede realizarse en agua en presencia de catalizadores de transferencia de fase y dado el caso con la adición de sales y/o tampones.

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

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

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

Ventajas de las mezclas de silanos según la invención son una resistencia a la rodadura reducida y una solución mejorada del conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y la adherencia en superficie mojada en mezclas de caucho.

Ejemplos

Método de RMN: Las relaciones molares y los porcentajes de masa indicados en los ejemplos como resultados de análisis proceden de mediciones de ^{13}C -RMN con las siguientes características: 100,6 MHz, 1000 barridos, disolvente CDCl_3 , patrón interno para la calibración: tetrametilsilano, agente auxiliar de relajación $\text{Cr}(\text{acac})_3$, para la determinación del porcentaje en masa en el producto se añadió una cantidad definida de dimetilsulfona como patrón interno y a partir de las relaciones molares de los productos a este respecto se calculó el porcentaje en masa.

Ejemplo comparativo 1: 3-Octanoiltio-1-propiltrietoxisilanos NXT Silan de la empresa Momentive Performance Materials.

Ejemplo comparativo 2: Bistrietoxisililactano de la empresa ABCR GmbH.

Ejemplo comparativo 3: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,84 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 1,65 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: el 83% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ y el 17% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Ejemplo comparativo 4: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,84 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 2,47 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: el 77% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ y el 23% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Ejemplo comparativo 5: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,84 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 3,29 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: el 71% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ y el 29% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$.

5 **Ejemplo comparativo 6:** En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,30 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 2,53 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: el 75% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ y el 25% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$.

10 **Ejemplo comparativo 7:** En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 4,20 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 3,79 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: el 57% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ y el 43% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$.

15 **Ejemplo comparativo 8:** En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 2,10 partes en peso del ejemplo comparativo 1 con 5,06 partes en peso del ejemplo comparativo 2. Esta mezcla corresponde a una relación molar: el 33% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ y el 67% de $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Ejemplo comparativo 9: 1-Cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano

20 Se le dosificó NaOEt (al 21% en EtOH; 1562 g; 4,820 mol) a lo largo de 1 h a mercaptopropiltriethoxisilano (1233 g; 5,170 mol) mientras se agitaba a temperatura ambiente. Tras la adición completa se calentó la mezcla de reacción durante 2 h a reflujo y a continuación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El producto intermedio generado se dosificó a lo largo de 30 min a 1,6-diclorohexano calentado hasta 80°C (4828 g; 31,14 mol). Tras la adición completa se calentó la mezcla de reacción durante 3 h a reflujo antes de dejarla enfriar hasta temperatura ambiente. Se filtró la mezcla de reacción y se lavó la torta de filtración con EtOH. Se eliminaron a presión reducida los componentes volátiles y se obtuvo el producto intermedio 1-cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano (rendimiento: 89%, relación molar: el 97% de 1-cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano, el 3% de bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano; % en peso: el 95% en peso de 1-cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano, el 5% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano) como líquido de incoloro a marrón.

30 **Ejemplo comparativo 10:** Tioacetato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo)

35 Se colocaron previamente Na_2CO_3 (59,78 g; 0,564 mol) y una disolución acuosa de NaSH (al 40% en agua; 79,04 g; 0,564 mol) con agua (97,52 g). Entonces se añadió bromuro de tetrabutilfosfonio (TBPB) (al 50% en agua; 3,190 g; 0,005 mol) y se añadió gota a gota cloruro de acetilo (40,58 g; 0,517 mol) a lo largo de 1 h, manteniéndose la temperatura de reacción a 25-32°C. Tras la adición completa del cloruro de acetilo se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Entonces se añadieron TBPB (al 50% en agua; 3,190 g; 0,005 mol) y 1-cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano (del ejemplo comparativo 9; 167,8 g; 0,470 mol) y se calentó durante 3-5 h a reflujo. El progreso de la reacción se siguió por medio de cromatografía de gases. Cuando el 1-cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano había reaccionado a >96% se añadió agua hasta que se disolvieron todas las sales y se separaron las fases. Se eliminaron a presión reducida los componentes volátiles de la fase orgánica y se obtuvo tioacetato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo) (rendimiento: 90%, relación molar: el 97% de tioacetato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo), el 3% de bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano; % en peso: el 96% en peso de tioacetato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo), el 4% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano) como líquido de amarillo a marrón.

45 **Ejemplo comparativo 11:** Tiooctanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo)

50 Se colocaron previamente Na_2CO_3 (220,2 g; 2,077 mol) y una disolución acuosa de NaSH (al 40% en agua; 291,2 g; 2,077 mol) con agua (339,2 g). Entonces se añadió bromuro de tetrabutylamonio (TBAB) (al 50% en agua; 10,96 g; 0,017 mol) y se añadió gota a gota cloruro de octanoílo (307,2 g; 1,889 mol) a lo largo de 2,5 h, manteniéndose la temperatura de reacción a 24-28°C. Tras la adición completa del cloruro de octanoílo se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Entonces se añadieron TBAB (al 50% en agua; 32,88 g; 0,051 mol) y 1-cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano (del ejemplo comparativo 9; 606,9 g; 1,700 mol) y se calentó durante 10 h a reflujo. Entonces se añadió agua hasta que se disolvieron todas las sales y se separaron las fases. Se eliminaron a presión reducida los componentes volátiles de la fase orgánica y se obtuvo tiooctanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo) (rendimiento: 95%, relación molar: el 97% de tiooctanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo), el 3% de bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano; % en peso: el 96% en peso de tiooctanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo), el 4% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano) como líquido de amarillo a marrón.

Ejemplo comparativo 12: Tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo)

60 Se produjo tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo) a partir de 1-cloro-6-tiopropiltriethoxisililhexano (del ejemplo comparativo 9) de manera correspondiente al ejemplo de síntesis 1 y 3 en el documento JP2012149189. Se obtuvo tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo) (rendimiento: 89%, relación molar: el 97% de tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo), el 3% de bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano; % en peso: el 97% en peso de tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triethoxisilil)propil)tio)hexilo), el 3% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriethoxisilil)hexano) como líquido de amarillo a marrón.

Ejemplo comparativo 13: 1,6-Bis(tiopropiltriétoxissilil)hexano

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

Ejemplo 1: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,84 partes en peso del ejemplo comparativo 11 con 1,59 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 80% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₆CH₃ y silano de fórmula II: el 20% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 2: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,84 partes en peso del ejemplo comparativo 11 con 2,39 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 74% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₆CH₃ y silano de fórmula II: el 26% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 3: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,84 partes en peso del ejemplo comparativo 11 con 3,18 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 69% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₆CH₃ y silano de fórmula II: el 31% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 4: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 8,31 partes en peso del ejemplo comparativo 11 con 3,22 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 72% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₆CH₃ y silano de fórmula II: el 28% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 5: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 5,54 partes en peso del ejemplo comparativo 11 con 4,83 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 55% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₆CH₃ y silano de fórmula II: el 45% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 6: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 2,77 partes en peso del ejemplo comparativo 11 con 6,44 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 32% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₆CH₃ y silano de fórmula II: el 68% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 7: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 6,86 partes en peso del ejemplo comparativo 10 con 3,22 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 73% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCOCH₃ y silano de fórmula II: el 27% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 8: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 4,57 partes en peso del ejemplo comparativo 10 con 4,83 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 55% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCOCH₃ y silano de fórmula II: el 45% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 9: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 2,29 partes en peso del ejemplo comparativo 10 con 6,44 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 32% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCOCH₃ y silano de fórmula II: el 68% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 10: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 9,14 partes en peso del ejemplo comparativo 10 con 1,61 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 86% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCOCH₃ y silano de fórmula II: el 14% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 11: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 11,08 partes en peso del ejemplo comparativo 10 con 1,61 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 89% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₆CH₃ y silano de fórmula II: el 11% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 12: En una bolsa plana de PE se pesaron y se mezclaron 14,32 partes en peso del ejemplo comparativo 10 con 1,61 partes en peso del ejemplo comparativo 13. Esta mezcla corresponde a una relación molar: silano de fórmula I: el 89% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₁₆CH₃ y silano de fórmula II: el 11% de (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃.

Ejemplo 13: 1-Cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano y 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano

Se le dosificó NaOEt (al 21% en EtOH; 1562 g; 4,820 mol) a lo largo de 1 h a mercaptopropiltriatoxisilano (1233 g; 5,170 mol) mientras se agitaba a temperatura ambiente. Tras la adición completa se calentó la mezcla de reacción durante 2 h a reflujo y a continuación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El producto intermedio generado se le dosificó a lo largo de 30 min a 1,6-diclorohexano calentado hasta 80°C (801,7 g; 5,170 mol). Tras la adición completa se calentó la mezcla de reacción durante 3 h a reflujo antes de dejarla enfriar hasta temperatura ambiente. Se filtró la mezcla de reacción y se lavó la torta de filtración con EtOH. Se eliminaron a presión reducida los componentes volátiles y se obtuvo el producto intermedio 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano (rendimiento: 88%, relación molar: el 66% de 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano, el 34% de bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano; % en peso: el 56% en peso de 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano, el 44% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano).

Ejemplo 14: Tioacetato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo) y 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano

La síntesis se realizó como en el ejemplo comparativo 2. Sin embargo, en lugar del 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano del ejemplo comparativo 9 se usó la cantidad equimolar del material del ejemplo 13. Se obtuvo tioacetato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo) (rendimiento: 98%, relación molar: el 69% de tioacetato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo), el 31% de bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano; % en peso: el 61% en peso de tioacetato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo), el 39% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano) como líquido de amarillo a marrón.

Ejemplo 15: Tiooctanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo) y 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano

La síntesis se realizó como en el ejemplo comparativo 3. Sin embargo, en lugar del 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano del ejemplo comparativo 9 se usó la cantidad equimolar del material del ejemplo 13. Se obtuvo tiooctanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo) (rendimiento: 99%, relación molar: el 68% de tiooctanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo), el 32% de bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano; % en peso: el 65% en peso de tiooctanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo), el 35% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano) como líquido de amarillo a marrón.

Ejemplo 16: Tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo) y 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano

La síntesis se realizó como en el ejemplo comparativo 4. Sin embargo, en lugar del 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano del ejemplo comparativo 9 se usó la cantidad equimolar del material del ejemplo 13. Se obtuvo tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo) (rendimiento: 87%, relación molar: el 67% de tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo), el 33% de bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano; % en peso: el 69% en peso de tiooctadecanoato de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexilo), el 31% en peso de 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano) como líquido de amarillo a marrón.

Ejemplo 17: Investigaciones técnicas de goma

La formulación usada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente tabla 1. A este respecto, la unidad phr significa partes en peso, con respecto a 100 partes del caucho bruto utilizado.

Tabla 1:

	Mezcla 1 / phr	Mezcla 2 / phr	Mezcla 3 / phr	Mezcla 4 / phr	Mezcla 5 / phr	Mezcla 6 / phr	Mezcla 7 / phr	Mezcla 8 / phr	Mezcla 9 / phr	Mezcla 10 / phr	Mezcla 11/ phr inv.	Mezcla 12 / phr inv.	Mezcla 13 / phr inv.	Mezcla 14 / phr inv.	Mezcla 15 / phr inv.	Mezcla 16 / phr inv.	Mezcla 17 / phr inv.	Mezcla 18 / phr inv.	Mezcla 19 / phr inv.
1ª fase																			
NR ^{a)}	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
BR ^{b)}	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
S-SBR ^{c)}	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Ácido silícico ^{d)}	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Aceite TDAE ^{e)}	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
6PPD ^{f)}	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera protectora de ozono	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido estearico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ej. comp. 3	8,5																		
Ej. comp. 4		9,3																	
Ej. comp. 5			10,1																
Ej. comp. 6				8,8															
Ej. comp. 7					8,0														
Ej. comp. 8						7,2													
Ej. comp. 10							6,8												
Ej. comp. 11								6,8											

	Mezcla 1 / phr	Mezcla 2 / phr	Mezcla 3 / phr	Mezcla 4 / phr	Mezcla 5 / phr	Mezcla 6 / phr	Mezcla 7 / phr	Mezcla 8 / phr	Mezcla 9 / phr	Mezcla 10 / phr	Mezcla 11 / phr inv.	Mezcla 12 / phr inv.	Mezcla 13 / phr inv.	Mezcla 14 / phr inv.	Mezcla 15 / phr inv.	Mezcla 16 / phr inv.	Mezcla 17 / phr inv.	Mezcla 18 / phr inv.	Mezcla 19 / phr inv.
1ª fase																			
Ej. comp. 12									6,8										
Ej. comp. 13										6,8									
Ejemplo 1											8,4								
Ejemplo 2												9,2							
Ejemplo 3													10,0						
Ejemplo 4														11,5					
Ejemplo 5															10,4				
Ejemplo 6																9,21			
Ejemplo 7																	10,0		
Ejemplo 8																		9,4	
Ejemplo 9																			8,7
2ª fase																			
Lote de la fase 1																			
3ª fase																			
Lote de la fase 2																			
DPG ⁽¹⁾	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS ⁽¹⁾	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Azulfr ⁽¹⁾	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Sustancias usadas:

- a) NR TSR: caucho natural (TSR = *Technically Specified Rubber*).
- 5 b) Europrene Neocis BR 40, empresa Polimeri.
- c) S-SBR: Sprintan® SLR-4601, empresa Trinseo.
- 10 d) Ácido silícico: ULTRASIL® VN 3 GR de la empresa Evonik Industries AG (ácido silícico precipitado, superficie BET = 175 m²/g).
- e) Aceite TDAE: TDAE = extracto aromático de destilado tratado.
- 15 f) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-p-fenilendiamina (6PPD).
- g) DPG: *N,N'*-difetilguanidina (DPG).
- h) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida.
- 20 i) Azufre: azufre molido.

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

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

35 La prueba técnica de goma tuvo lugar según el método de prueba indicado en la tabla 2. Los resultados de la prueba técnica de goma se indican en la tabla 3.

Tabla 2:

Pruebas físicas	Norma/Condiciones
Resiliencia a 23°C y 70°C (%)	ISO 8307 (altura de caída 500 mm, bola de acero d = 19 mm, 28 g)

Tabla 3:

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5
Resiliencia a 23°C / %	20,2	20,2	20,2	19,8	19,7
Resiliencia a 70°C / %	38,6	38,4	39,2	38,0	37,2
(Resiliencia a 70°C / %) - (Resiliencia a 23°C / %)	18,4	18,1	19,0	18,2	17,5

	Mezcla 6	Mezcla 7	Mezcla 8	Mezcla 9	Mezcla 10
Resiliencia a 23°C / %	19,8	26,1	26,2	27,1	21,3
Resiliencia a 70°C / %	37,0	39,8	39,9	38,8	39,6
(Resiliencia a 70°C / %) - (Resiliencia a 23°C / %)	17,2	13,7	13,6	11,7	18,3

	Mezcla 11 inv.	Mezcla 12 inv.	Mezcla 13 inv.	Mezcla 14 inv.	Mezcla 15 inv.
Resiliencia a 23°C / %	26,2	26,1	26,3	26,8	25,6
Resiliencia a 70°C / %	45,9	47,2	47,3	49,4	48,2
(Resiliencia a 70°C / %) - (Resiliencia a 23°C / %)	19,7	21,1	21,0	22,6	22,5

	Mezcla 16 inv.	Mezcla 17 inv.	Mezcla 18 inv.	Mezcla 19 inv.
Resiliencia a 23°C / %	23,8	26,6	25,8	24,5
Resiliencia a 70°C / %	45,8	46,6	46,5	45,7
(Resiliencia a 70°C / %) - (Resiliencia a 23°C / %)	22,0	20,1	20,7	21,2

Con respecto a las mezclas comparativas, las mezclas según la invención se caracterizan por una resistencia a la rodadura mejorada (resiliencia medida a 70°C). Además, las mezclas de silanos según la invención conducen a una solución ventajosa del conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y la adherencia en superficie mojada (diferencia de la resiliencia medida a 70°C y a 23°C).

Ejemplo 18: Investigaciones técnicas de goma

- 10 La formulación usada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente tabla 1. A este respecto, la unidad phr significa partes en peso, con respecto a 100 partes del caucho bruto utilizado.

Tabla 4:

	Mezcla 7 / phr	Mezcla 8 / phr	Mezcla 9 / phr	Mezcla 10 / phr	Mezcla 20/ phr inv.	Mezcla 21 / phr inv.	Mezcla 22 / phr inv.
1ª fase							
NR ^{a)}	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
BR ^{b)}	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
S-SBR ^{c)}	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Ácido silícico ^{d)}	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0

	Mezcla 7 / phr	Mezcla 8 / phr	Mezcla 9 / phr	Mezcla 10 / phr	Mezcla 20/ phr inv.	Mezcla 21 / phr inv.	Mezcla 22 / phr inv.
1ª fase							
Aceite TDAE ^{e)}	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
6PPD ^{f)}	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera protectora de ozono	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ej. comp. 10	6,8						
Ej. comp. 11		6,8					
Ej. comp. 12			6,8				
Ej. comp. 13				6,8			
Ejemplo 10					10,7		
Ejemplo 11						12,7	
Ejemplo 12							15,9
2ª fase							
Lote de la fase 1							
3ª fase							
Lote de la fase 2							
DPG ^{g)}	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS ^{h)}	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Azufre ⁱ⁾	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Sustancias usadas:

a) NR TSR: caucho natural (TSR = *Technically Specified Rubber*).

5 b) Europrene Neocis BR 40, empresa Polimeri.

c) S-SBR: Sprintan® SLR-4601, empresa Trinseo.

10 d) Ácido silícico: ULTRASIL® VN 3 GR de la empresa Evonik Industries AG (ácido silícico precipitado, superficie BET = 175 m²/g).

e) Aceite TDAE: TDAE = extracto aromático de destilado tratado.

15 f) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina (6PPD).

g) DPG: *N,N'*-difenilguanidina (DPG).

h) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida.

20 i) Azufre: azufre molido.

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

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

La prueba técnica de goma tuvo lugar según el método de prueba indicado en la tabla 2. Los resultados de la prueba técnica de goma se indican en la tabla 5.

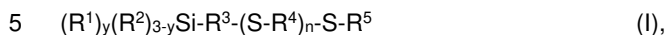
Tabla 5:

	Mezcla 7	Mezcla 8	Mezcla 9	Mezcla 10	Mezcla 20 inv.	Mezcla 21 inv.	Mezcla 22 inv.
Resiliencia a 23°C / %	26,1	26,2	27,1	21,3	27,9	27,9	28,1
Resiliencia a 70°C / %	39,8	39,9	38,8	39,6	46,8	46,6	47,2
(Resiliencia a 70°C / %) - (Resiliencia a 23°C / %)	13,7	13,6	11,7	18,3	18,9	18,6	19,1

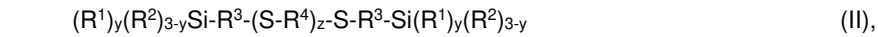
- 5 Como en el ejemplo 13, las mezclas según la invención se caracterizan con respecto a las mezclas comparativas por una resistencia a la rodadura mejorada (resiliencia medida a 70°C). De nuevo, las mezclas de silanos según la invención conducen a una solución ventajosa del conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y la adherencia en superficie mojada (diferencia de la resiliencia medida a 70°C y a 23°C). La utilización equimolar de las mezclas de silanos según la invención demuestra que la ventaja es independiente del número de unidades de CH₂ del grupo alquilo del silano de fórmula I.
- 10

REIVINDICACIONES

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



y un silano de fórmula II



en las que R^1 son iguales o diferentes y son grupos alcoxi C1-C10, grupo fenoxi, grupos cicloalcoxi C4-C10 o grupo alquil poliéter $-O-(R^6-O)_r-R^7$, siendo R^6 iguales o diferentes y siendo un grupo hidrocarbonado C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente, siendo r un número entero de desde 1 hasta 30 y siendo R^7 un grupo alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo no sustituido o sustituido, ramificado o no ramificado monovalente,

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

20 R^3 son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbonado C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente,

R^4 son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbonado C1-C30 ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto divalente,

25 R^5 es un $-C(=O)-CH_3$, $-C(=O)-C_2H_5$, $-C(=O)-C_3H_7$, $-C(=O)-C_4H_9$, $-C(=O)-C_5H_{11}$, $-C(=O)-C_6H_{13}$, $-C(=O)-C_7H_{15}$, $-C(=O)-C_8H_{17}$, $-C(=O)-C_9H_{19}$, $-C(=O)-C_{10}H_{21}$, $-C(=O)-C_{11}H_{23}$, $-C(=O)-C_{12}H_{25}$, $-C(=O)-C_{13}H_{27}$, $-C(=O)-C_{14}H_{29}$, $-C(=O)-C_{15}H_{31}$, $-C(=O)-C_{16}H_{33}$ o $-C(=O)-C_{17}H_{35}$,

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

y la relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II asciende a 20:80 - 90:10.

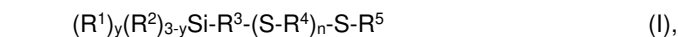
2.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque n es igual a 1 y z es igual a 1.

35 3.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque el silano de fórmula I es $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-(S-(CH_2)_6)_n-S-C(=O)-R^5$ y el silano de fórmula II es $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$, siendo n igual a 1.

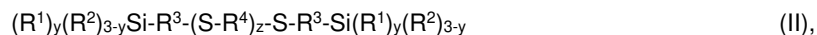
40 4.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque el silano de fórmula I es $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-CH_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-C_7H_{15}$ o $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-C_{17}H_{35}$ y el silano de fórmula II es $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$.

5.- Mezcla de silanos según la reivindicación 1, caracterizada porque la relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II asciende a 30:70 - 75:25.

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



y un silano de fórmula II



55 en las que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , n , y y z tienen el significado mencionado anteriormente,

en una relación molar de 20:80 - 90:10.

60 7.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 6, caracterizado porque $n = 1$ y $z = 1$.

8.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación molar de silano de fórmula I con respecto a silano de fórmula II asciende a 30:70 - 75:25.

9.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 7, caracterizado porque el silano de fórmula I es $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$ o $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ y el silano de fórmula II es $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$.

- 5 10.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 2, caracterizado porque en una primera etapa se hace reaccionar un mercaptosilano de fórmula III



- 10 con un compuesto de halógeno de fórmula IV



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

en una relación molar de fórmula (III) con respecto a fórmula (IV) de 34:66 - 76:24

y en una segunda etapa se hace reaccionar el producto de la primera etapa de procedimiento con una sal de un ácido tiocarboxílico de fórmula (V)



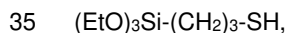
en la que R^5 tiene el significado mencionado anteriormente,

- 25 o en la segunda etapa se hace reaccionar el producto de la primera etapa de procedimiento con NaSH y a continuación un cloruro de ácido de fórmula (VI)

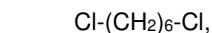


- 30 en la que R^5 tiene el significado mencionado anteriormente.

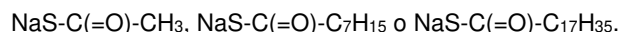
11.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 10, caracterizado porque el mercaptosilano de fórmula III es



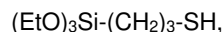
el compuesto de halógeno de fórmula IV es



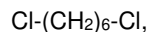
y el ácido tiocarboxílico de fórmula V es



- 45 12.- Procedimiento para la producción de una mezcla de silanos según la reivindicación 10, caracterizado porque el mercaptosilano de fórmula III es



- 50 el compuesto de halógeno de fórmula IV es



y el cloruro de ácido de fórmula VI es

