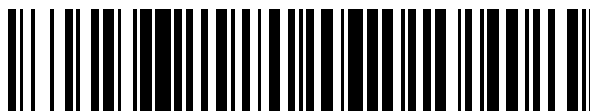


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 129**

51 Int. Cl.:

C07D 263/14 (2006.01)

C07D 277/10 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)

C08K 5/3415 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2005** **E 05815966 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013** **EP 1802593**

54 Título: **Aditivos de acoplamiento entre la carga y el polímero**

30 Prioridad:

20.10.2004 US 969573

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

06.08.2013

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8340, JP

72 Inventor/es:

FUKUSHIMA, YASUO;
HERGENROTHER, WILLIAM;
KOCH, RUSSELL y
ARAKI, SUNJI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 417 129 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

Aditivos de acoplamiento entre la carga y el polímero

Antecedentes

Esta invención se refiere de manera general a la dispersión de carga(s) en compuestos poliméricos y, en particular, a la preparación de caucho de baja histéresis.

En muchas industrias, es con frecuencia deseable producir compuestos poliméricos en los que las cargas estén bien dispersadas. En la industria del caucho puede ser deseable producir compuestos elastoméricos que presenten una histéresis reducida cuando se combina con otros ingredientes, tales como cargas reforzantes, y después se vulcanizan. La histéresis de un caucho se refiere a la diferencia entre la energía aplicada para deformar el caucho y la energía recuperada a medida que el caucho regresa a su estado no deformado inicial. La interacción entre las moléculas del elastómero y la carga o cargas reforzantes es un factor conocido que afecta la histéresis, y se ha reconocido que la histéresis y otras propiedades físicas de los sistemas elastoméricos compuestos se pueden mejorar al asegurar una buena dispersión de la carga reforzante por todo el componente elastomérico. Los compuestos elastoméricos que presentan una histéresis reducida, cuando se conforman en componentes de artículos para armar tales como, neumáticos, correas de transmisión, y similares, manifestarán propiedades tales como una aumentada recuperación y reducida acumulación de calor cuando se somete a tensión mecánica durante uso normal. En los neumáticos, unas menores propiedades de histéresis se asocian a una reducción de la resistencia a la rodadura y la acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Como resultado, en vehículos que usan tales neumáticos se realiza un menor consumo de combustible.

Negro de carbono y/o sílice son cargas reforzantes bien conocidas en los compuestos de caucho y estas, al igual que otras cargas, se usan frecuentemente como cargas para compuestos poliméricos en otras industrias, tales como en termoplásticos, materiales compuestos, pinturas, y similares. En la industria del caucho, los intentos por mejorar la dispersión de la carga han incluido mezclado a alta temperatura de negro de carbono y mezclas de caucho en presencia de agentes potenciadores selectivamente reactivos para potenciar el refuerzo del material formador de compuesto. Otros enfoques han incluido, por ejemplo, la oxidación de superficie de los materiales formadores de compuesto o modificaciones químicas en el extremo terminal de los polímeros usando, por ejemplo, N, N, N', N'-tetrametildiamino-benzofenona (cetona de Michler), agentes de acoplamiento de estaño, y similares. Todos estos enfoques se han centrado en un aumento de la interacción entre los materiales de compuestos de elastómero y de negro de carbono que dan como resultado una dispersión estable de agregados individuales de negro de carbono y una reducción de los contactos entre agregados.

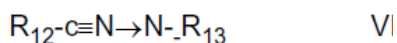
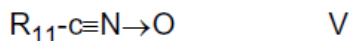
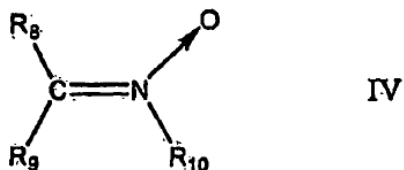
La dispersión de la carga de sílice ha sido de interés porque los grupos polares silanol sobre la superficie de las partículas de sílice tienden a asociarse entre sí, lo que produce una reaglomeración de las partículas de sílice tras formar el compuesto, una mala dispersión de la sílice y una alta viscosidad del compuesto. La fuerte red de carga de sílice da como resultado un compuesto rígido sin curar que es difícil de procesar en operaciones de extrusión y conformación. Se ha reconocido que se puede lograr una mejorada dispersión de la sílice mediante el uso durante la formación del compuesto, de agentes de acoplamiento de sílice bifuncionales que tienen un resto, tal como un grupo sililo, reactivo con la superficie de la sílice, y un resto, tal como un grupo mercapto, amino, vinilo, epoxi o sulfuro, que se enlaza al elastómero. Una mejorada dispersión de la sílice también se ha logrado mediante el uso de elastómeros que han sido modificados químicamente en el extremo de cadena con grupos funcionales, tales como grupos alcoxisililo y similares, que se enlazan y/o interaccionan químicamente con la sílice para mejorar la dispersión.

Sin embargo, aún existe la necesidad de mejorar la dispersión de las cargas en las composiciones poliméricas, especialmente en la industria del caucho para producir cauchos que tengan bajas propiedades de histéresis y mejorado procesamiento.

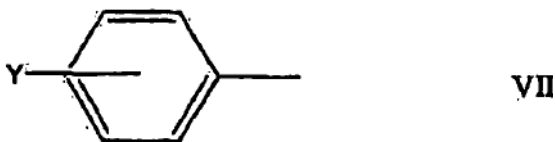
Sumario

La dispersión de la carga o cargas en las composiciones poliméricas se puede mejorar mediante el uso de un compuesto de acoplamiento entre la carga y el polímero que comprende un primer resto, Q, que se puede enlazar a un polímero añadiendo a enlaces carbono-carbono insaturados en la estructura molecular del polímero, un segundo resto, B, que se puede enlazar a uno o más grupos de la superficie de una o más cargas, y un átomo de enlace o grupo, A, que forma un puente entre Q y B. Además, el uso del compuesto de acoplamiento como aditivo en composiciones de caucho da como resultado un aumento de la proporción de caucho combinado con la carga y un efecto Payne menor y una tangente delta ($\tan \delta$) menor, ambos indicadores de una histéresis reducida en compuestos de caucho y artículos fabricados a partir de los mismos. Los compuestos de acoplamiento entre la carga y el polímero descritos en la presente invención, ofrecen la ventaja de que se puede obtener una significativa reducción de la histéresis cuando se usan elastómeros insaturados individuales en composiciones de caucho, al igual que cuando se usan mezclas de cauchos que incluyen elastómeros insaturados, y procedimientos normales de mezclado de caucho.

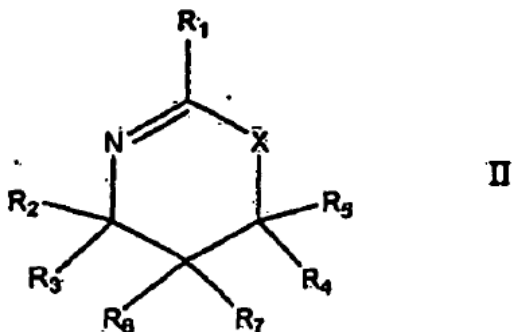
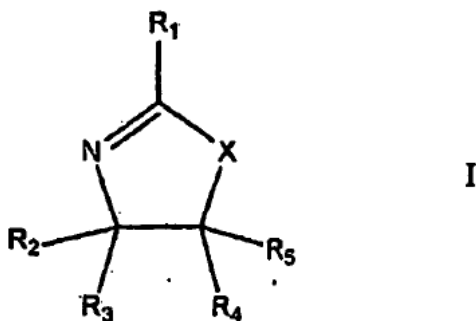
La presente invención proporciona un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, en donde: Q es un resto dipolar que contiene nitrógeno que comprende una nitrona, un óxido de nitrilo o una nitrilamina, en donde Q se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas IV-VI:

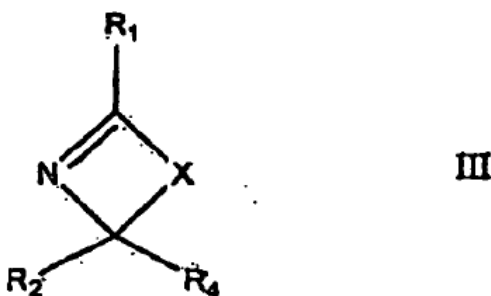


en donde cada uno de R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , y R_{13} , es independientemente A; un hidrógeno; un grupo alquilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado; un grupo cicloalquilo de C_3 - C_{20} lineal o ramificado; un grupo arilo de C_6 - C_{20} lineal o ramificado; o un grupo fenilo sustituido que tiene la fórmula VII, en donde Y es un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo cloro, un grupo bromo, un grupo acilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, un grupo alcóxicarbonilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, un grupo alcóxi de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, y un grupo alquilarilo de C_7 - C_{20} lineal o ramificado,



B es un resto oxazolina o un resto tiazolina representado por la fórmula I o un resto alcóxisilano, un resto alilestaño o un resto seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas II y III;





en donde X es oxígeno o azufre; en donde cada uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, y R₇, es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A, en donde al menos uno de R₁-R₇ comprende un enlace a A; y A es un átomo de enlace o grupo que forma un puente entre Q y B, en donde A es un resto alquilenilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un resto cicloalquilenilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un resto arilenilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, o un resto alquilarilenilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A comprende [A'-(Z-A'')_k], en donde cada uno de A' y A'' es independientemente un resto lineal o ramificado como se define para A, Z es oxígeno, azufre ó C = O; y k es de 1 a aproximadamente 4, y en donde el resto alilestaño comprende la fórmula -CH=CHCH₂ Sn(R₁₄)₃, en donde cada R₁₄ es independientemente un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado.

La presente invención también proporciona un método para modificar un polímero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, el método que comprende poner en contacto dicho polímero con aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero de un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, en donde Q, A y B son como se definió previamente.

Las cargas que son útiles con los compuestos Q-A-B descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, y mezclas de los mismos. Además, el negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, y mezclas de los mismos, también se pueden combinar con cargas minerales, tales como silicatos, talco, caolín, arcilla, óxidos de metales, hidrato de aluminio, mica, y similares, y mezclas de cualquiera de estos.

Los compuestos Q-A-B se pueden emplear en métodos para provocar la dispersión de la carga en las composiciones poliméricas, y producir polímeros modificados en los que se ha añadido el resto Q del compuesto Q-A-B a los enlaces carbono-carbono insaturados en la estructura molecular polimérica. Adicionalmente, el compuesto Q-A-B se puede usar con compuestos que incluyen, pero no se limitan a, composiciones de caucho y/o vulcanizados que comprenden un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en la estructura molecular, una carga que tiene un resto en la superficie que reacciona con el resto B del compuesto Q-A-B, y un agente de curado. Además, también se describen neumáticos que comprenden al menos un componente, p. ej., una banda de rodamiento, que utiliza un vulcanizado que contiene un compuesto Q-A-B.

Los compuestos Q-A-B también pueden ser útiles como un agente bioreactivo, particularmente en composiciones farmacéuticas.

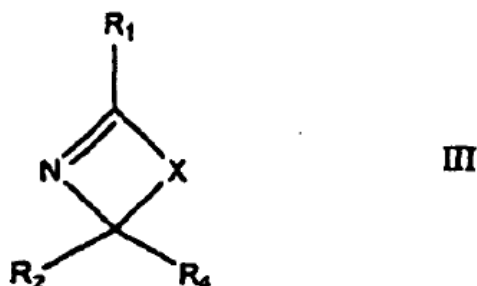
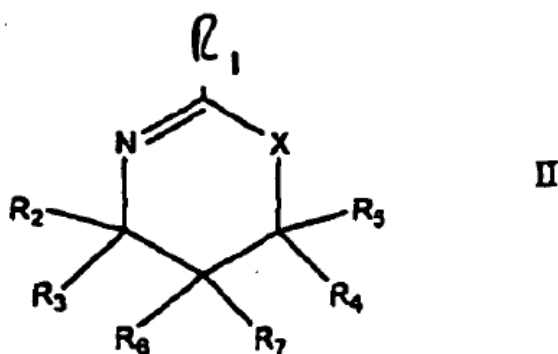
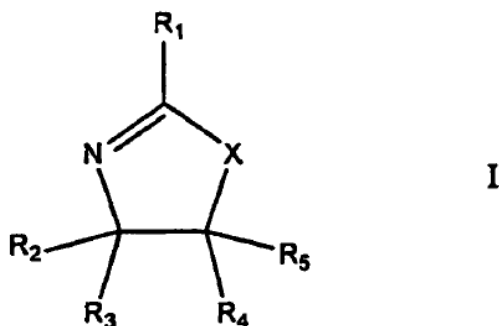
Descripción detallada

Los términos elastómero, polímero y caucho se usan indistintamente en la presente memoria.

Un compuesto que es particularmente útil para provocar la dispersión de la carga en una composición polimérica que comprende un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular tiene la fórmula Q-A-B, en donde Q comprende un resto dipolar que contiene nitrógeno que puede formar una adición dipolar 1,3 a un enlace carbono-carbono insaturado, B se selecciona del grupo que consiste en un resto oxazolina, un resto tiazolina, un resto alcóxisilano y un resto alilestaño; y A es un átomo de enlace o grupo que forma un puente entre Q y B.

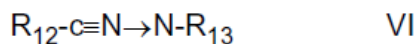
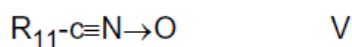
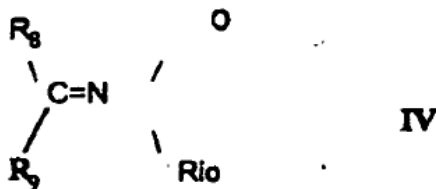
Además de su uso para provocar la dispersión de la carga, el compuesto puede tener otros usos. Por ejemplo, se sabe que los compuestos que contienen nitrona tales como, pero no se limitan a, N-terc-butil-alfa-fenilnitrona (PBN), son agentes atrapadores de espín de radicales libres que pueden actuar como antioxidantes en muchos sistemas biológicos. Como un ejemplo no limitativo, la adición de PBN puede prevenir daño de oxidación de lípidos y proteínas del hígado y daño hepático en cirrosis experimental, y puede proteger contra daño cerebral isquémico. Por otra parte, se sabe que los compuestos de tiazol y/o sus derivados pueden poseer actividad inmuno-moduladora y actividad inhibidora de la angiogénesis. Por lo tanto, el compuesto Q-A-B puede ser útil como un agente bioactivo, particularmente en composiciones farmacéuticas, especialmente, pero no se limitan a un compuesto donde Q comprende un resto nitrona y/o B comprende un resto tiazolina o un derivado de los mismos.

Cuando se usan en esta memoria, las expresiones resto oxazolina y resto tiazolina se pretende incluir las estructuras representadas por una o más de las fórmulas siguientes



5 en donde X es oxígeno o azufre; en donde cada uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, y R₇, es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado, y A, (en donde A es un átomo de enlace o grupo que forma un puente entre Q y B).

10 Q puede comprender una nitrona, un óxido de nitrilo o una nitrilimina. Por ejemplo, Q puede comprender una nitrona, un óxido de nitrilo o una nitrilimina que tiene las fórmulas IV-VI, respectivamente:



15 en donde cada uno de R₈, R₉, R₀, R_n, R₁₂, y R₁₃, es independientemente A, hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado; o un grupo fenilo sustituido que tiene la fórmula VII, en donde Y se selecciona del grupo que consiste en un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo cloro, un grupo bromo, un grupo acilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo

alcoxicarbonilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alcoxi de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, y un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado.

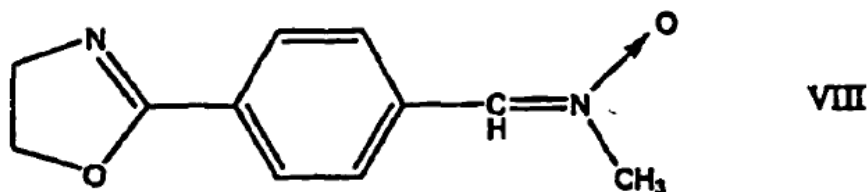


5 El resto alilestaño puede comprender la fórmula $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Sn}(\text{Rn})_3$, en donde R₁₄ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado. La porción $-\text{CH}$ del resto sililestaño se enlaza al grupo A del compuesto.

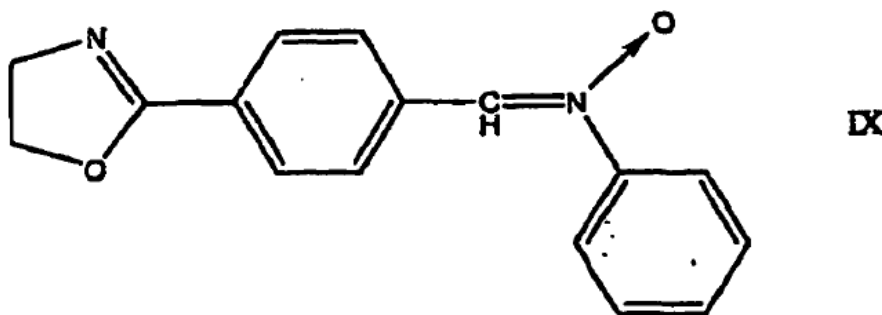
10 El resto alcoxisilano puede comprender la fórmula $-\text{Si}(\text{OR}_{15})_3$, en donde cada R₁₅ contiene independientemente de uno a aproximadamente 6 átomos de carbono, (alternativamente de uno a 4 átomos de carbono), en la porción $-\text{Si}$ del resto alcoxisilano se enlaza al grupo A del compuesto.

15 El átomo enlazante o grupo A es un resto alqueno de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un resto cicloalqueno de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un resto arilenilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, o un resto alquilarilenilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A comprende $[\text{A}'-(\text{Z}-\text{A}'')_k]$, en donde cada uno de A' y A'' es independientemente un resto alqueno de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un resto cicloalqueno de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un resto arilenilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, o un resto alquilarilenilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado; Z es oxígeno, azufre o C=O; y k es de 1 a aproximadamente 4. Por ejemplo, puede comprender un grupo fenilo con un orto, meta o para enlace con Q y/o B. En otro ejemplo, A puede comprender $(\text{CH}_2)_m$, en donde m es de 1 a aproximadamente 10.

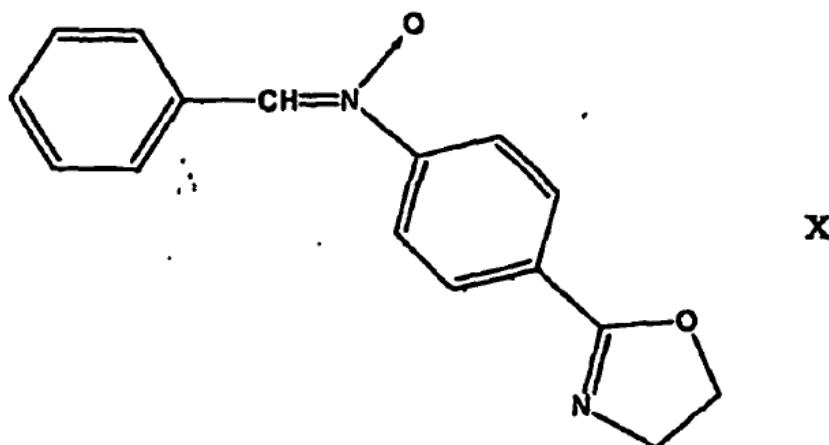
Como un ejemplo no limitativo, se ilustra una realización del compuesto Q-A-B mediante la fórmula VIII, 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrona (4OPMN):



20 Como otro ejemplo no limitativo, se ilustra otra realización del compuesto Q-A-B mediante la fórmula IX, 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona (4QPMN):



25 Como un ejemplo no limitativo adicional, se ilustra una realización del compuesto Q-A-B mediante la fórmula X, fenil-N-[4-(2-oxazolinil)-fenil]-nitrona (P4OPN):



De manera similar, otros ejemplos no limitativos del compuesto Q-A-B son 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; óxido de 4(2-oxazolinil)-fenil-nitrilo; óxido de 4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilo; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilimina; y similares.

Se pueden usar métodos habituales de síntesis química para producir los compuestos ilustrativos y otros compuestos Q-A-B sin demasiada experimentación. Los métodos ilustrativos para producir 40PPN, 40PMN, y P4QPN se describen en los Ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente, a continuación. Sin embargo, se debe de reconocer que también se pueden usar otros métodos conocidos de síntesis química, que usan otros materiales de mezcla e intermedios, para producir éstos y otros compuestos Q-A-B. Un método ilustrativo para producir un compuesto Q-A-B en el que B es un resto de alilestaño incluye los siguientes: un compuesto de alquilestaño litio (R_3SnLi) se hace reaccionar con 1-bromo-4-clorobut-2-eno ($Cl-CH_2CH=CHCH_2-Br$) para formar $R_3Sn-CH_2CH=CHCH_2-Cl$ (A). Después, se hace reaccionar (A) con litio en presencia de tetrahidrofuran para producir $R_3Sn-CH_2CH=CHCH_2-Li$ (B). A continuación, se hace reaccionar (B) con dibromuro de xileno ($Br-CH_2-fenileno-CH_2-Br$) para producir el mono aducto $R_3Sn-CH_2CH=CHCH_2-CH_2-fenil-CH_2-Br$ (C) con algún diaducto y dibromo xileno de mezcla sin reaccionar. El producto (C) luego se separa y se hace reaccionar con hexametilentetraamina y ácido para producir $R_3Sn-CH_2CH=CHCH_2-CH_2-fenil-CH=O$ (D). A continuación, se hace reaccionar (D) con NH_2OH para producir óxido de nitrilo (E), o con $RNHOH$ para producir una nitrona (F). Un método ilustrativo para producir un compuesto Q-A-B en donde el resto B es un resto de alcoxisilano puede emplear los compuestos (E) o (F) obtenidos previamente. Por ejemplo, el silano se forma a partir de (E) o bien de (F) por reacción del alilestaño con exceso de $SiCl_4$ y a continuación tratamiento del producto respectivo con alcohol ROH para producir un trialkoxi siloxano -óxido de nitrilo o -nitrona. En cada una de estas rutas ilustrativas, A es CH_2 y cada uno de los restos B contiene un grupo alilo enlazado. Como se definió antes, se reconoce que la síntesis de los compuestos anteriores es sólo ilustrativa y no se limita, puesto que también se pueden usar otros métodos conocidos de síntesis química, que usan otros materiales de mezcla e intermedios, para producir estos y otros compuestos Q-A-B.

Los polímeros usados en la presente memoria contienen instauración carbono-carbono en su estructura molecular e incluyen polímeros termoplásticos, así como polímeros termoestables. La insaturación puede estar presente a lo largo de la cadena principal del polímero y/o estar presente como un grupo colgante, tal como un grupo etilénico y similares. Los elastómeros adecuados que contiene instauración carbono-carbono en su estructura molecular incluyen cauchos naturales así como sintéticos, tales como los producidos al polimerizar diolefinas conjugadas alifáticas, especialmente las que contienen de 4 a 8 átomos de carbono por molécula tales como, pero no se limitan a, butadieno, isopreno, pentadienos, y similares, o los copolímeros y terpolímeros de dichos dienos. Las cadenas principales poliméricas de los elastómeros usados en la presente memoria, pueden contener una cantidad significativa de instauración. Por ejemplo, al menos aproximadamente 5% de los enlaces carbono-carbono en las cadenas principales poliméricas pueden ser enlaces insaturados.

La caracterización del caucho que tiene cadenas de carbonos insaturados es bien conocida en la técnica, como se muestra según la norma ANSI/ASTM D 1418-79A en donde los cauchos de cadena insaturada se citan como cauchos R. Los cauchos de la clase R, incluyen caucho natural y diversos cauchos sintéticos derivados al menos parcialmente de diolefinas. La siguiente es una lista no exclusiva de cauchos de la clase R que se pueden usar en las composiciones de la presente invención: caucho de acrilato-butadieno; caucho de butadieno; caucho de cloroisobuteno-isopreno; caucho de cloropreno; caucho sintético de isopreno; caucho de nitrilo-butadieno; caucho de nitrilo-cloropreno; caucho de nitrilo-isopreno; caucho natural, caucho de estireno-butadieno; caucho de estireno-cloropreno; y cauchos de estirenoisopreno. Los cauchos usados en la presente memoria que tienen instauraciones

carbono-carbono también pueden otros diferentes a los cauchos R tales como, pero no se limitan a, caucho de EDPM derivado de monómero de etileno-propilenodieno, y que tiene típicamente de aproximadamente 3% a aproximadamente 8% de sus enlaces de carbono como enlaces de carbono-carbono insaturados.

Otros ejemplos ilustrativos de polímeros sintéticos para usar en las realizaciones de la invención incluyen, pero no se limitan a, los productos de la homopolimerización de butadieno y sus homólogos y derivados como, por ejemplo, metil butadieno, dimetil butadieno y pentadienos, así como copolímeros tales como los formados a partir de un butadieno o sus homólogos o derivados con otros compuestos orgánicos insaturados. Entre estos últimos están las olefinas, por ejemplo, etileno, propileno o isobutileno que copolimerizan con isopreno para formar poliisobutileno también conocido como caucho de butilo; compuestos de vinilo que pueden copolimerizar con monómeros de dieno, tales como butadieno e isopreno; ácido acrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido metacrílico, alfa metil estireno, (*o*-, *m*-, or *p*-) metil estireno y estireno, este último compuesto polimeriza con butadieno para formar caucho de estireno-butadieno, así como ésteres de vinilo y diversos aldehídos, cetonas y éteres, tales como acroleína y viniletil éter, y similares.

En general, los elastómeros útiles con las composiciones descritas en la presente invención pueden ser homopolímeros de monómeros de dienos conjugados, y copolímeros y terpolímeros de monómeros de dienos conjugados con monómeros aromáticos de monovinilo y trienos. Más específicamente, los elastómeros para usar con las composiciones descritas en la presente memoria incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliestireno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de isopreno-butadieno, copolímeros de isopreno-estireno, terpolímeros de estirenoisopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, y mezclas de los mismos.

La reacción química entre el compuesto Q-A-B y un polímero que contiene enlaces de carbono-carbono insaturados en su estructura molecular se ilustra en los Esquemas 1-3. En cada uno de estos esquemas, el polímero (P) se representa como poseedor de "n" enlaces de carbono-carbono insaturados que reaccionan con los restos Q de "n" moles de Q-A-B. Se reconoce desde un punto de vista práctico, que no reaccionarán todos los enlaces de carbono-carbono insaturados disponibles en la estructura molecular polimérica y, por lo tanto, "n" pretende representar un número medio de sitios reactivos. En el Esquema 1, el resto Q es una nitrona; en el Esquema 2, el resto Q es un óxido de nitrilo; y en el Esquema 3, el resto Q es un nitrilimina. Por conveniencia, los polímeros modificados producidos haciendo reaccionar Q-A-B con P se ilustran como P-(Q'-A-B)_n; P-(Q''-A-B)_n; y P-(Q'''-A-B)_n, respectivamente, en donde Q', Q'' y Q''' representan los productos de la reacción de los restos Q respectivamente identificados con el polímero P.

Los Esquemas 4-17 ilustran la segunda reacción, es decir, el enlace del resto B del compuesto Q-A-B a una grupo reactivo en la superficie de la carga. Esta reacción ocurre independientemente de la reacción de Q con el polímero P. Es decir, no es necesario que el resto Q se enlace al polímero P para que ocurra la reacción entre el resto B y la carga. La reacción entre el resto B y la carga puede ocurrir antes de, al mismo tiempo que, o después de la reacción entre el resto Q y el polímero P. Sin embargo, por conveniencia, para ilustrar cómo se pueden acoplar el polímero y la carga, los Esquemas 4-17 ilustran una realización en la que el polímero ha sido modificado antes de la reacción con la carga. El polímero modificado ilustrativo se muestra como el que resulta de la reacción descrita en el Esquema 1.

Como se ilustra en los Esquemas 4-11, el resto B del compuesto Q-A-B comprende un resto de oxazolina o tiazolina que es reactivo con grupos de la superficie de negro de carbono/negro de carbono oxidado (CB, del inglés carbon black), de manera que la mezcla de Q-A-B con el negro de carbono/negro de carbono oxidado permite el enlace directo del negro de carbono/negro de carbono oxidado al resto B del compuesto. Así, la carga se enlaza a lo largo de la estructura molecular del polímero mediante la reacción de Q con el polímero.

Como se ilustra en los Esquemas 12-15, el resto B del compuesto Q-A-B comprende un resto de oxazolina o tiazolina que es reactivo con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice, de manera que la mezcla de Q-A-B con la carga de sílice permite el enlace directo de la sílice al resto B del compuesto y el enlace de la carga de sílice a lo largo de la estructura molecular del polímero mediante la reacción de Q con el polímero.

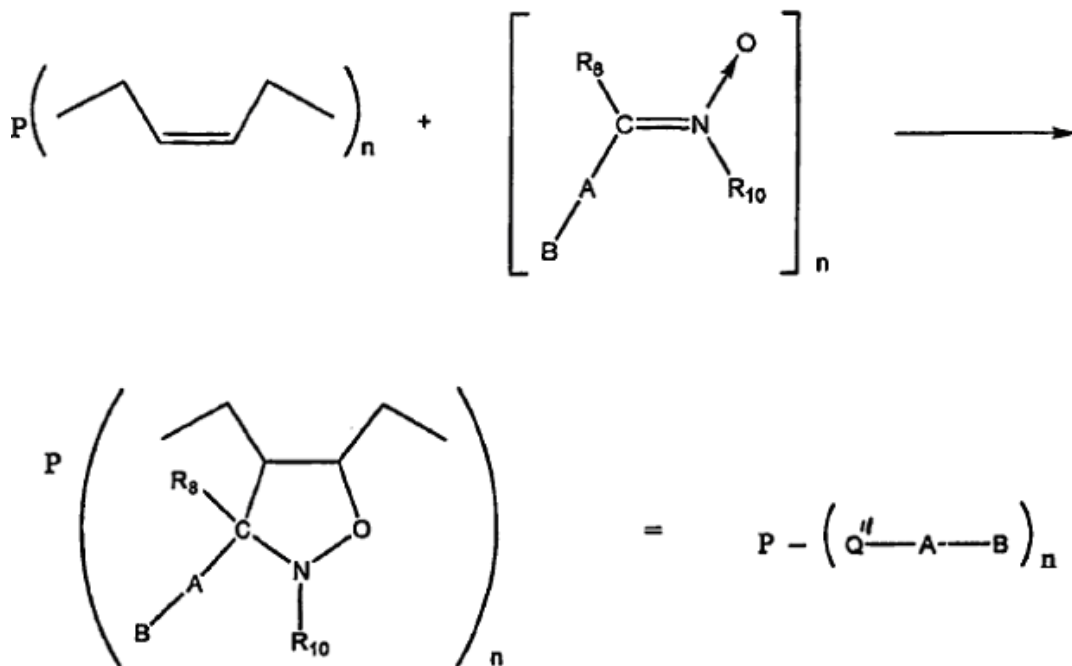
Como se ilustra en el Esquema 16, el resto B del compuesto Q-A-B comprende un grupo alkoxisilano que es reactivo con grupos hidroxilo de la superficie de la sílice, de manera que la mezcla de Q-A-B con la carga de sílice permite el enlace directo de la sílice al resto B del compuesto y el enlace de la carga de sílice a lo largo de la estructura molecular del polímero mediante la reacción de Q con el polímero.

Como se ilustra en el Esquema 17, el resto B del compuesto Q-A-B comprende un grupo alilestaño que es reactivo con las estructuras *orto*-quinona de la superficie presentes sobre el negro de carbono/negro de carbono oxidado, de manera que la mezcla de Q-A-B con la carga de negro de carbono/negro de carbono oxidado permite el enlace directo del negro de carbono/negro de carbono oxidado al resto B del compuesto y el enlace de la carga de negro de carbono/negro de carbono oxidado a lo largo de la estructura molecular del polímero mediante la reacción de Q con el polímero.

En todas las reacciones ilustradas previamente, se puede enlazar más de un compuesto Q-A-B a los grupos de la superficie sobre la partícula de carga o agregado. Esta realización se ilustra particularmente en el Esquema 16.

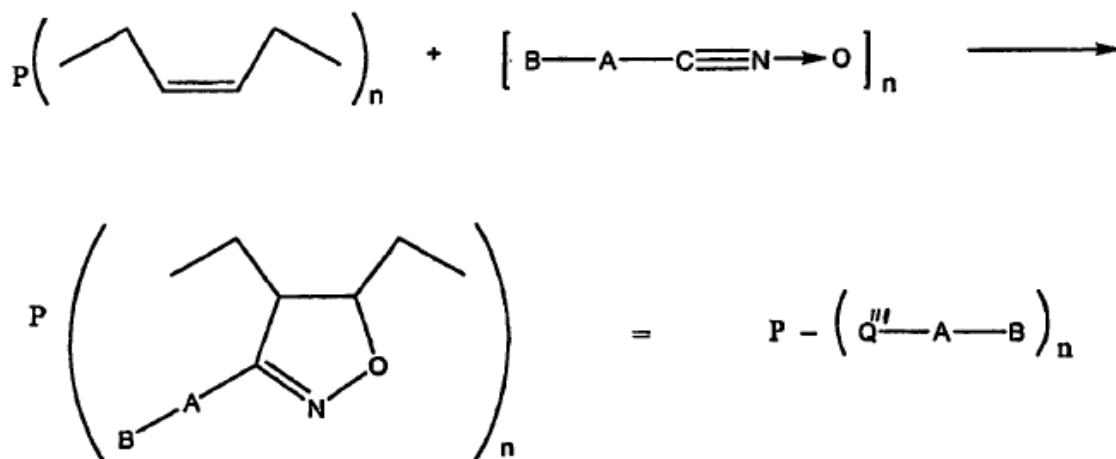
Cuando se emplean mezclas de negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, u otras cargas, las reacciones tendrán lugar de manera independiente.

Esquema 1

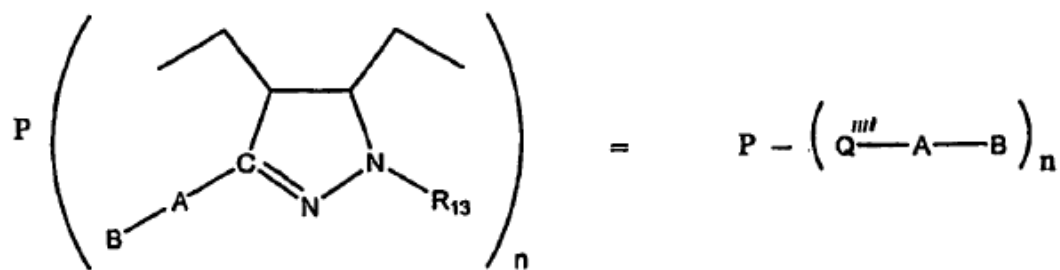
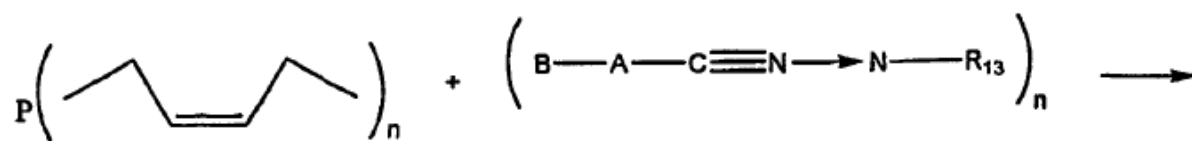


5

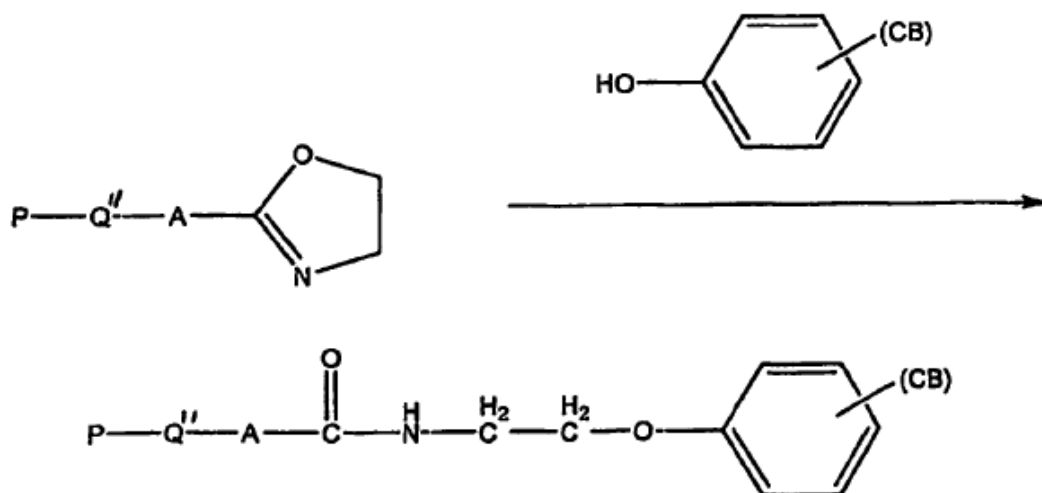
Esquema 2



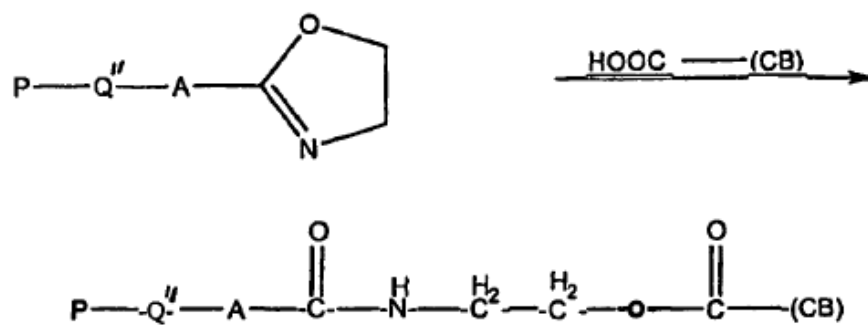
Esquema 3



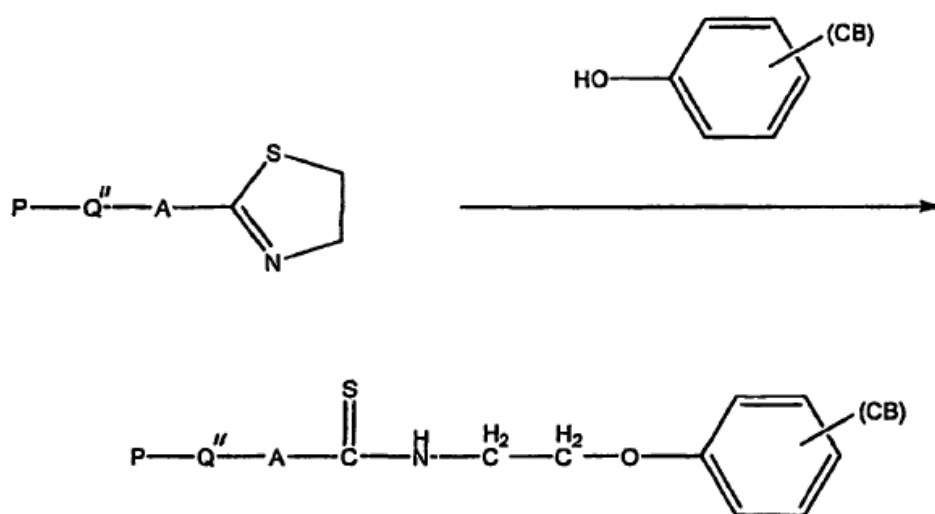
Esquema 4



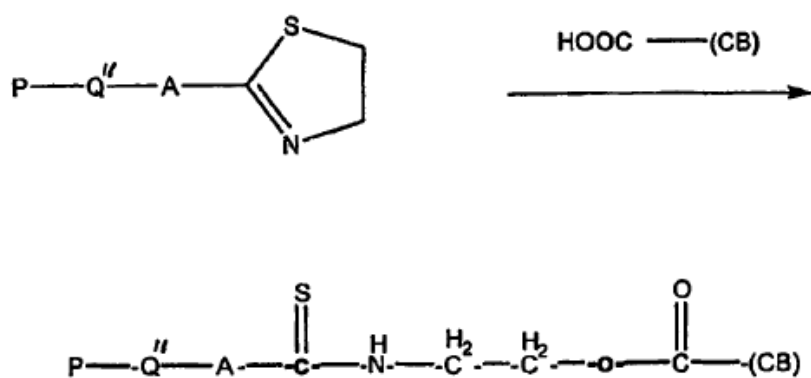
Esquema 5



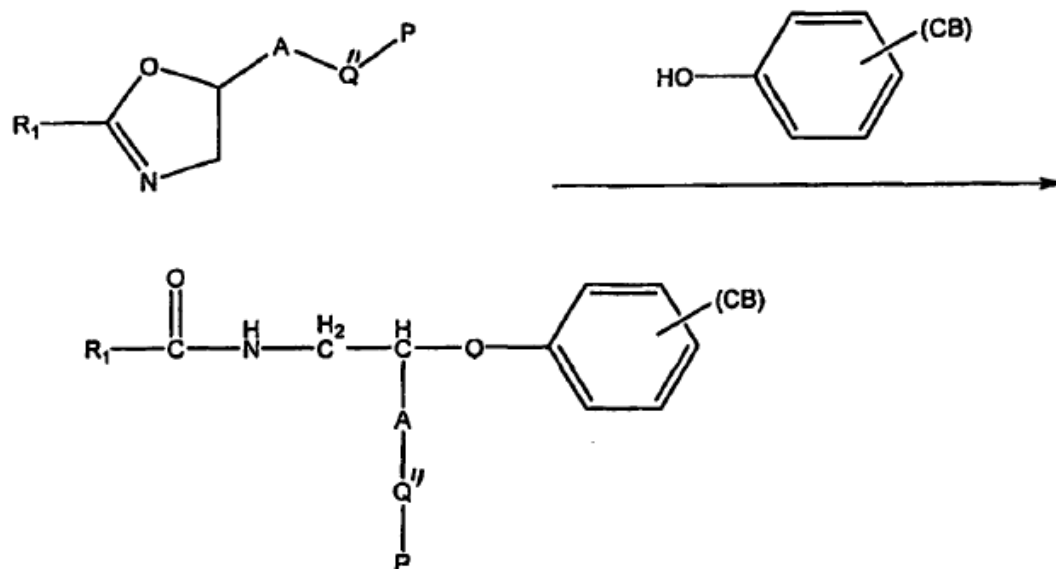
Esquema 6



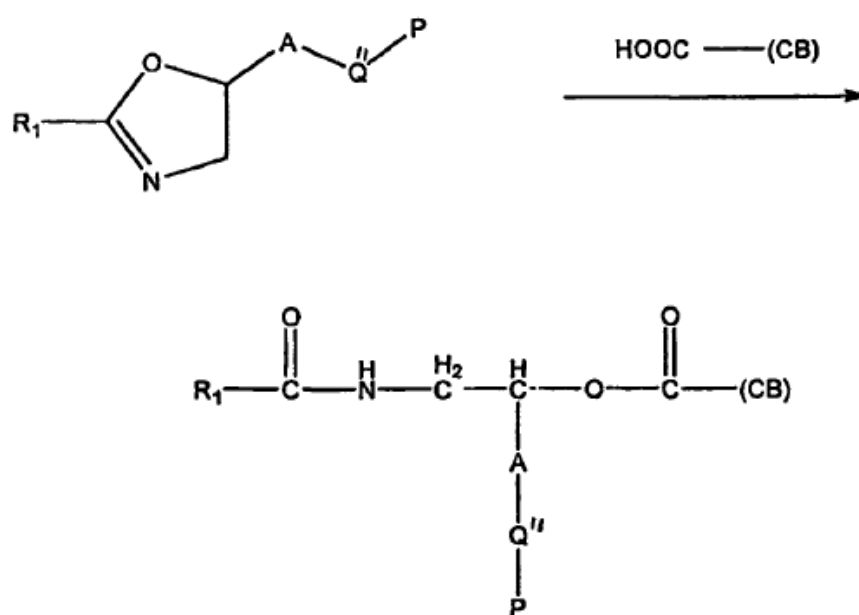
Esquema 7



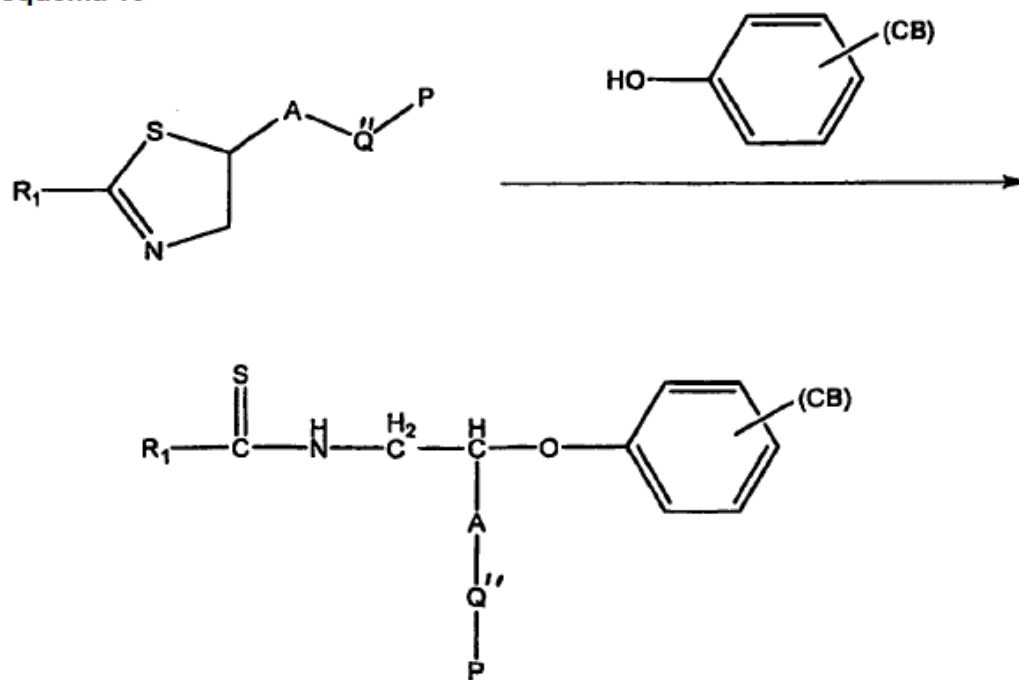
Esquema 8



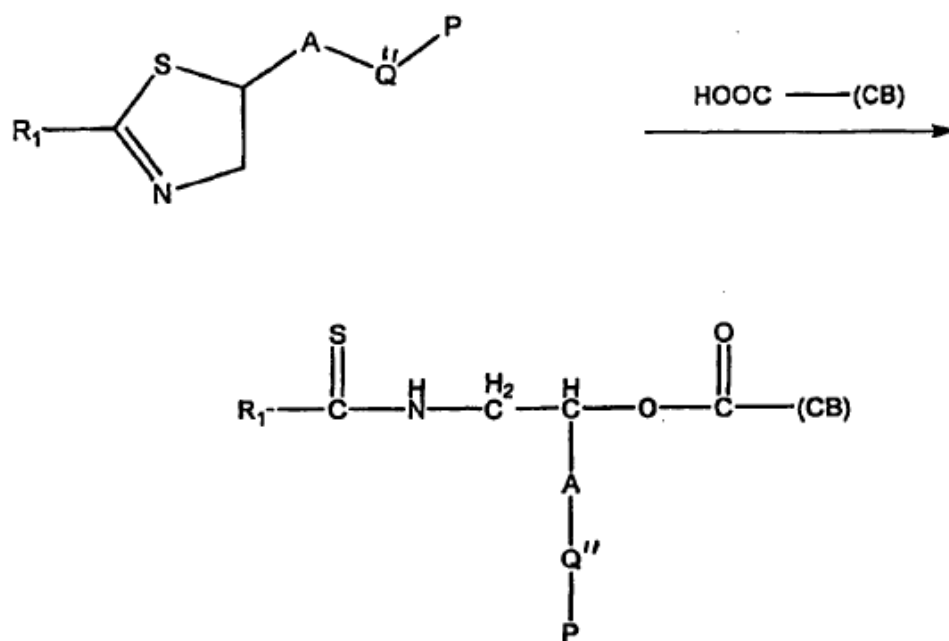
Esquema 9



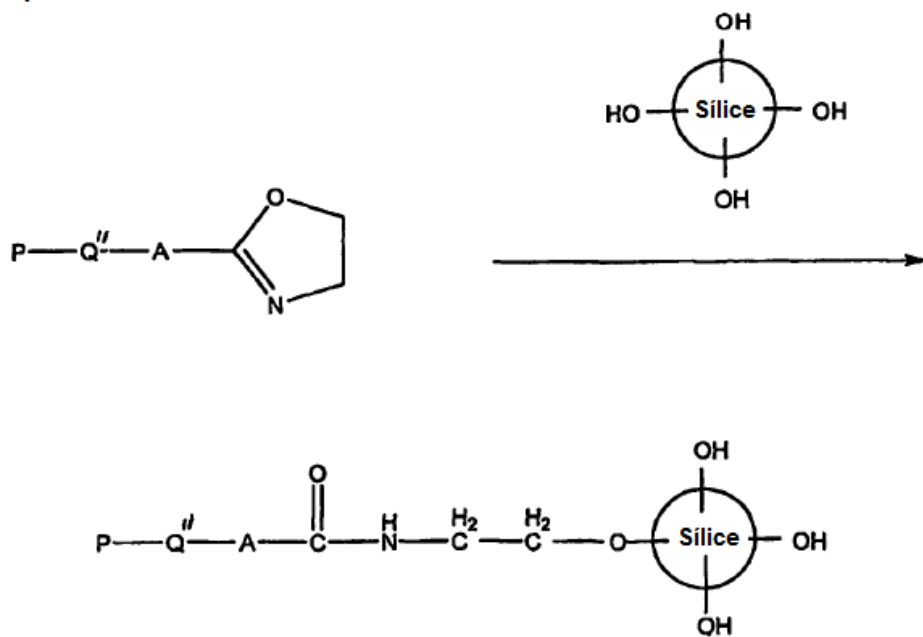
Esquema 10



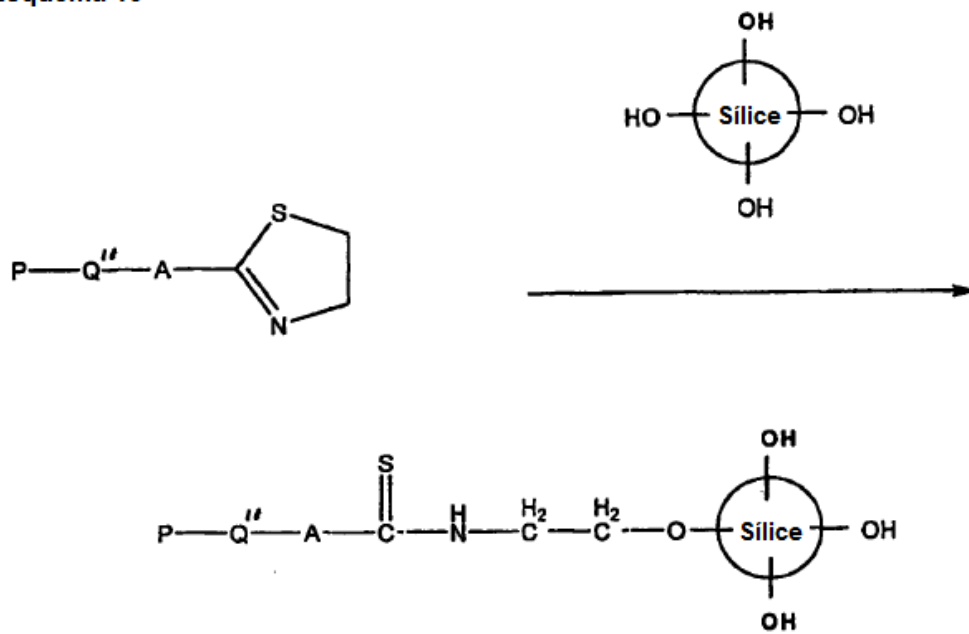
Esquema 11



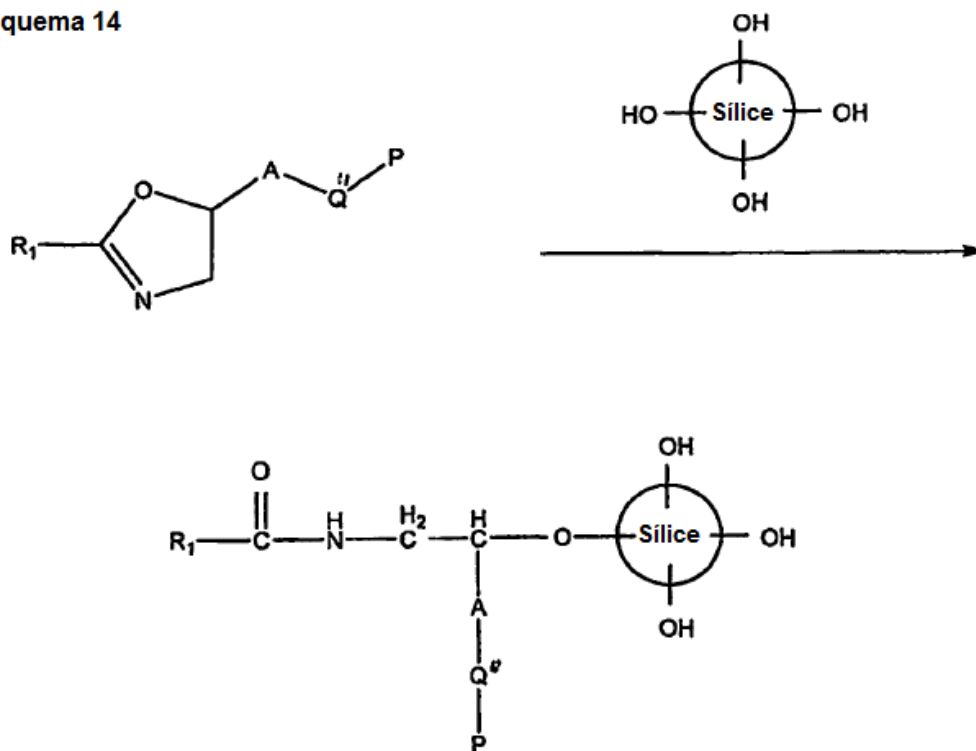
Esquema 12



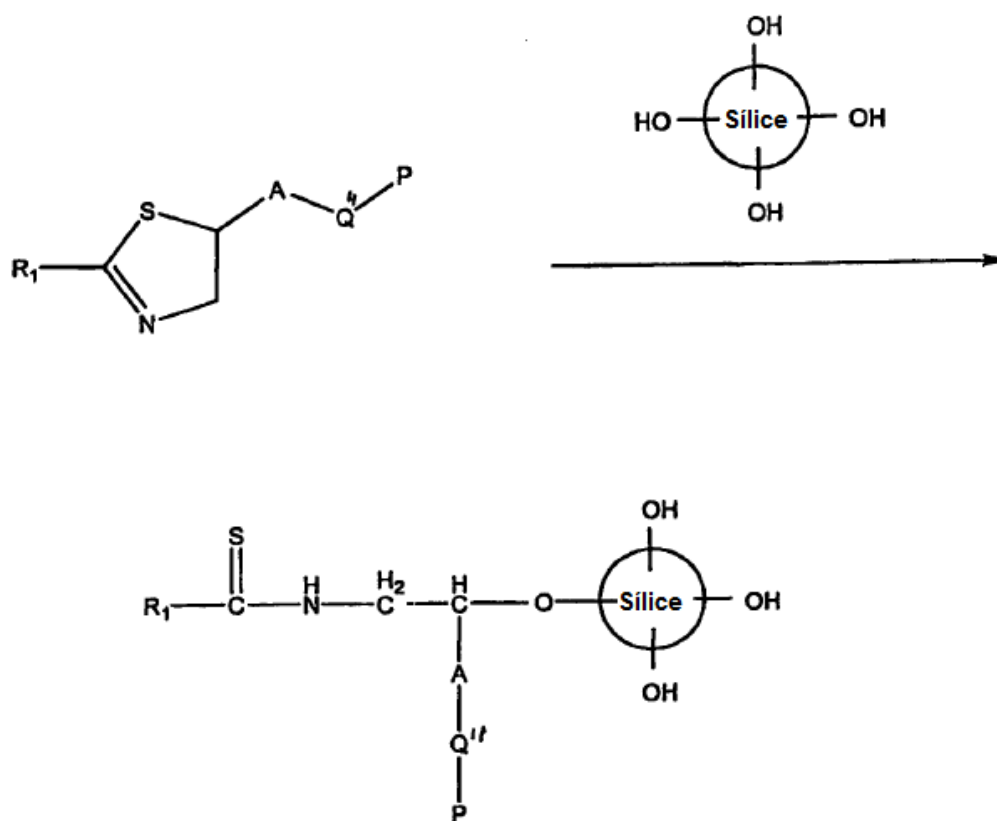
Esquema 13



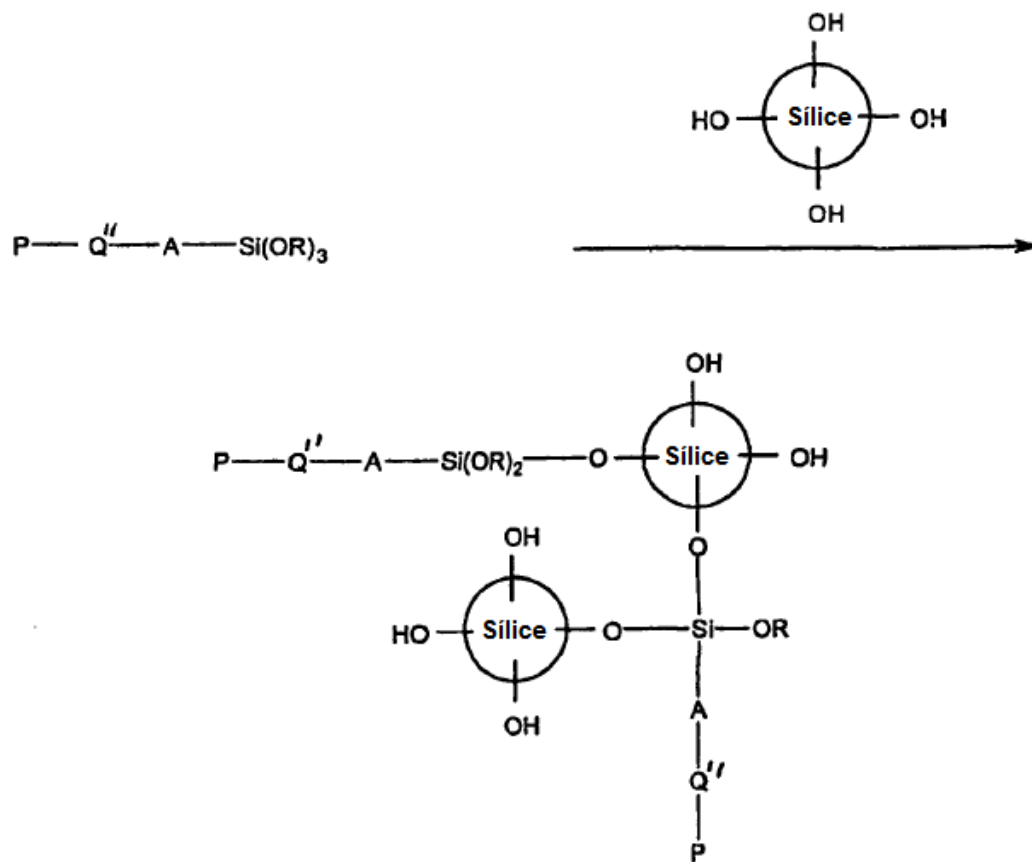
Esquema 14



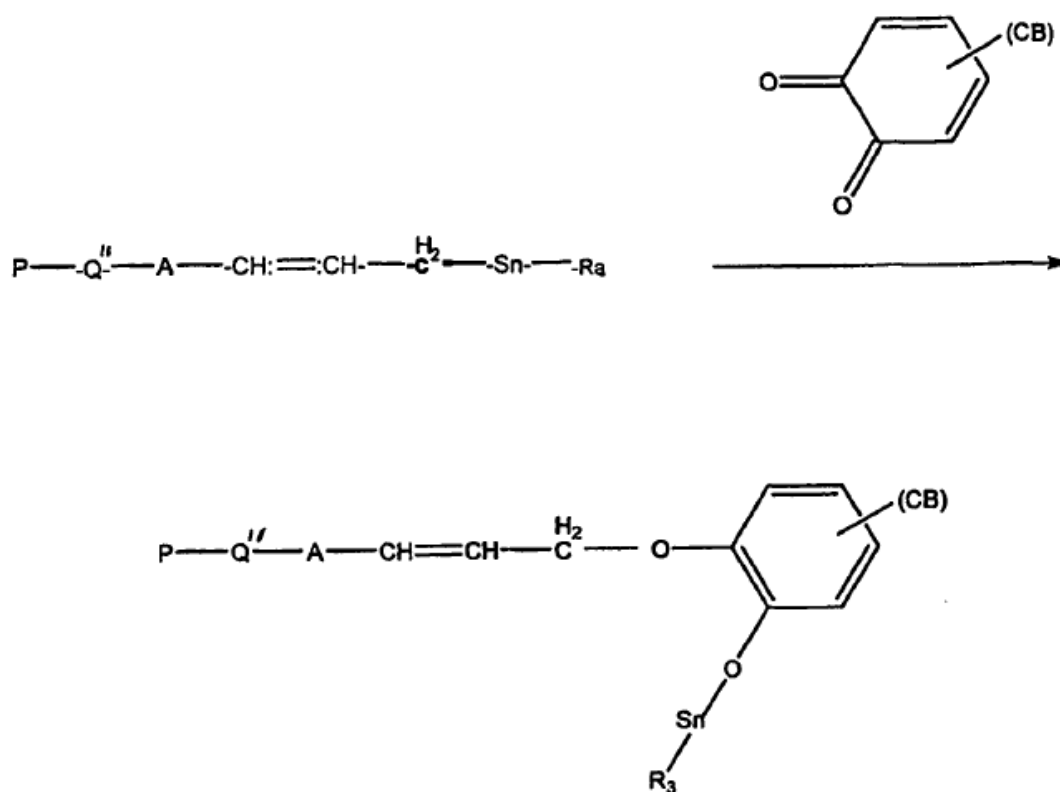
Esquema 15



Esquema 16



Esquema 17



Aunque las reacciones con el negro de carbono/negro de carbono oxidado y sílice se ilustran en los esquemas anteriores, otras cargas con grupos de superficie reactivos con el resto B del compuesto Q-A-B se enlazarán a lo largo de la estructura molecular del polímero mediante la reacción de Q con el polímero. Por ejemplo, las cargas minerales tales como, pero no se limitan a, silicatos, talco, caolín, arcilla, óxido de metales, hidrato de aluminio, mica, y similares, tienen dichos grupos de superficie reactivos, y estos se pueden emplear de manera individual o en mezclas que contienen cualquiera de los mismos, que incluyen mezclas con negro de carbono/negro de carbono oxidado y/o sílice.

Como se ilustró en los Esquemas 1-3 anteriores, en una realización de la invención, se puede producir un polímero modificado poniendo en contacto un polímero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, como se describió previamente, para formar un polímero modificado. La cantidad del compuesto de Q-A-B puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 por ciento en peso calculado sobre el peso del polímero a modificar. Alternativamente, se usa la cantidad del compuesto de Q-A-B que puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 por ciento en peso del polímero, o como alternativa adicional un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 por ciento en peso del polímero. La reacción de modificación se puede realizar en disolución, o en condiciones libres de disolventes (reacción en estado sólido). El compuesto Q-A-B se puede añadir a los cauchos mediante cualquier técnica convencional, tal como molienda o en un mezclador Banbury.

Por ejemplo, un polímero modificado se puede obtener en cualquier momento tras la polimerización, tal como mediante la adición del compuesto Q-A-B al cemento obtenido de la polimerización, pulverizando el compuesto sobre la miga seca del polímero o añadiendo el compuesto a una composición polimérica con el polímero antes de añadir la carga.

Así, un método para provocar la dispersión de la carga en una composición polimérica puede comprender las etapas de: (a) modificar un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular haciendo reaccionar el polímero con aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero de un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B para formar un polímero modificado, y (b) haciendo reaccionar el polímero modificado con una carga que comprende un grupo de superficie que se puede enlazar con el resto B del compuesto.

En otra realización, un método para provocar la dispersión de la carga en una composición polimérica puede comprender las etapas de mezclar conjuntamente (i) un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en

su estructura molecular, (ii) aproximadamente de 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero de un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B; y (iii) una carga que comprende un grupo de superficie que se puede enlazar al resto B del compuesto.

Las composiciones elastoméricas vulcanizables según la invención comprenden un elastómero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; una cantidad reductora de histéresis de un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, p. ej., de aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso del elastómero; una carga que comprende un grupo de superficie que se puede enlazar al resto B del compuesto; y un agente de curado. Por agente de curado se entiende un paquete de curado que contiene azufre y aceleradores usados comúnmente en composiciones de caucho vulcanizables con azufre. La carga puede ser negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, o cualquier mezcla posible de los mismos. En una realización, el compuesto de Q-A-B se añade en la mezcla madre que contiene el elastómero y la carga. En otra realización, el compuesto de Q-A-B se puede hacer reaccionar previamente con el elastómero para formar un elastómero modificado, como se describió antes. En aún otra realización, el compuesto de Q-A-B se puede hacer reaccionar con el elastómero y la carga añadiéndolo a una etapa de remolienda o etapa de mezclamiento final.

Así, un método para preparar una composición elastomérica vulcanizada puede comprender las etapas de (a) mezclar conjuntamente (i) un elastómero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) una carga que comprende negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral, o mezclas de los mismos, (iii) un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, y (iv) un agente de curado; y (b) curar la composición.

En otra realización, un método para preparar una composición elastomérica vulcanizada puede comprender las etapas de: (a) mezclar conjuntamente (i) un elastómero modificado preparado haciendo reaccionar un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero de un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, (ii) una carga que comprende negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral, o mezclas de los mismos, y (iii) un agente de curado; y (b) curar la composición

La composición elastomérica vulcanizable resultante, después de que hayan tenido lugar tanto la reacción Q-polímero como la reacción B-carga, comprende (a) el producto de reacción de (i) un elastómero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, y (iii) una carga que comprende un grupo de superficie enlazado al resto B del compuesto; y (b) un agente de curado.

Los polímeros de dienos conjugados, o copolímeros o terpolímeros de monómeros de dienos conjugados y monómeros aromáticos de monovinilo, se pueden utilizar como 100 partes del caucho en el compuesto de mezcla de banda de rodadura, o se pueden combinar con cualquier caucho de mezcla de banda de rodadura empleado convencionalmente que incluye caucho natural, caucho sintético y mezclas de los mismos. Dichos cauchos son bien conocidos por los expertos de la técnica e incluyen, pero no se limitan a, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de silicona, los fluoroelastómeros, caucho acrílico de etileno, copolímero de etilen-vinil-acetato, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorados, caucho de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetilenpropileno y similares. Cuando la composición elastomérica vulcanizable de la presente invención se combina con cauchos convencionales, las cantidades pueden variar ampliamente comprendiendo el límite inferior aproximadamente diez por ciento a 20 por ciento en peso del caucho total. La cantidad mínima dependerá principalmente de las propiedades físicas deseadas.

La composición elastomérica vulcanizable se puede combinar con cargas reforzantes, tales como sílice, negro de carbono, negro de carbono oxidado, cargas minerales, o mezclas de los mismos. Ejemplos de cargas de sílice, que se pueden usar en la composición elastomérica vulcanizable de la invención, incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico seco), silicato de calcio, y similares. Otras cargas adecuadas incluyen silicato de aluminio, silicato de magnesio, y similares. Otras cargas de sílice útiles incluyen sílices amorfas precipitadas. Estas sílices se denominan así porque se producen con una reacción química en agua, en la que se precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, los cuales a su vez se combinan menos fuertemente en aglomerados. El área específica, como se mide por el método BET proporciona la mejor medida del carácter reforzante de las diferentes sílices. Para las sílices de interés para la presente invención, el área específica debería ser de aproximadamente 32 m²/g a aproximadamente 400 m²/g. Alternativamente, se puede usar un área específica que puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 250 m²/g, y, adicionalmente puede estar en el intervalo de aproximadamente 150 m²/g a aproximadamente 220 m²/g. El pH de la carga de sílice es generalmente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7, o ligeramente superior, un intervalo útil adicional de pH es de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

La sílice se puede emplear en una cantidad de 0 a aproximadamente 100 partes por ciento del elastómero (phr). Alternativamente, la sílice se puede emplear en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 phr y adicionalmente, se puede usar una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por las cargas de este tipo. Algunas de las sílices disponibles comercialmente que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, Hi-Sil® 190, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 215,

Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243, y similares, producidas por PPG Industries (Pittsburgh, PA). Una cantidad de calidades comerciales útiles de otras sílices también está disponible de DeGussa Corporation (p. ej. VN2, VN3), Rhone Poulenc (p. ej. Zeosil®1165MP), y J.M. Huber Corporation.

Los elastómeros pueden componerse con todas las formas de negro de carbono, incluyendo negro de carbono oxidado. El negro de carbono puede estar presente en cantidades que varían de aproximadamente 0 phr a aproximadamente 100 phr. Alternativamente, el negro de carbono puede componerse en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 phr y, adicionalmente, se puede usar en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 phr. Los negros de carbono pueden incluir cualquiera de los negros de carbono producidos comercialmente disponibles habitualmente. Por ejemplo, se pueden usar los negros de carbono que tienen un área específica de al menos 20 m²/g hasta 200 m²/g, y, adicionalmente, se pueden usar negros de carbono que tienen un área específica de al menos 35 m²/g hasta 200 m²/g. Los valores de área específica son los determinados mediante el ensayo ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB). Entre los negros de carbono útiles se encuentran el negro de horno, negro de túnel y negro de humo. Más específicamente, los ejemplos de negros de carbono incluyen los negros de horno superabrasivos (SAF, del inglés super abrasion furnace blacks), los negros de horno altamente abrasivos (HAF, del inglés high abrasion furnace blacks), los negros de horno de extrusión rápida (FEF, del inglés fast extrusion furnace blacks), los negros de horno finos (FF, del inglés fine furnace blacks), los negros de horno intermedios superabrasivos (ISAF, del inglés intermediate super abrasion furnace blacks), los negros de horno semireforzantes (SRF, del inglés semi-reinforcing furnace blacks), los negros de túnel de procesamiento medio, los negros de túnel de procesamiento fuerte y los negros de túnel conductores. Otros negros de carbono que se pueden usar incluyen los negros de acetileno. Los negros de carbono habituales que se usan incluyen N110, N121, N220, N231, N242, N293, N299, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N472, N539, N472, N539, N550, N660, N683, N754, y N765. También se pueden usar negros de carbono oxidados. Los negros de carbono se pueden oxidar usando cualquier técnica convencional adecuada, tal como oxidación por ozono, dicromato, o ácidos oxidantes. Por ejemplo, se pueden usar los negros de carbono oxidados que usan ácidos oxidantes nitrogenosos u ozono. Ejemplos de métodos adecuados para producir negros de carbono oxidados se describen en las patentes de EE.UU. n°s. 3.914.148; 4.075.140; y 4.075.157, las cuales se incorporan en la presente memoria como referencia.

Dependiendo del uso particular del compuesto, se puede seleccionar el negro de carbono apropiado. Se pueden usar mezclas de dos o más de los negros de carbono anteriores para preparar los productos de esta invención. Los negros de carbono utilizados en la preparación de los vulcanizados cargados de la invención pueden estar en forma de pelets o en una masa floculenta sin peletizar. El negro de carbono sin peletizar se puede emplear para ayudar a lograr una mezcla uniforme.

Las composiciones elastoméricas vulcanizables también pueden contener aditivos de procesamiento adicionales tales como, pero no se limitan a, agentes de acoplamiento de sílice, agentes hidrofobizantes de sílice, y similares, además de otros aditivos de caucho convencionales que incluyen, por ejemplo, cargas adicionales, plastificantes, antioxidantes, activadores, retardantes aceleradores, pigmentos, agentes de curado, aditivos de procesamiento tales como aceites y resinas, que incluyen resinas fijadoras, pigmentos, ácidos grasos, óxido de cinc, ceras, antioxidantes, anti-ozonantes, y agentes peptizantes. Como es conocido por los expertos en la técnica, dependiendo del uso que se pretende del material (caucho) vulcanizable en azufre y material vulcanizado en azufre, los aditivos mencionados antes se seleccionan y usan normalmente en cantidades convencionales, usando equipos y procedimientos habituales para mezclar el caucho. Dichas composiciones elastoméricas, cuando se vulcanizan usando condiciones convencionales de vulcanización de caucho, muestran una histéresis reducida, lo que significa un producto con un mayor rebote, menor resistencia a la rodadura y menor aumento de la temperatura cuando se somete a tensión mecánica. Como ejemplos están productos que incluyen neumáticos, correas de transmisión y similares. Una reducida resistencia a la rodadura es naturalmente, una propiedad útil para los neumáticos, tanto los radiales como los de bandas diagonales y por tanto, las composiciones elastoméricas vulcanizables de la presente invención se pueden utilizar para formar bandas de rodamiento para dichos neumáticos. Los neumáticos se pueden fabricar según el procedimiento descrito en las patentes de EE.UU. números 5.866.171; 5.876.527; 5.931.211; y 5.971.046, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia. La composición también se puede usar para formar otros componentes elastoméricos de neumáticos tales como sub-bandas de rodamiento, paredes laterales, revestimientos de capas de caucho, relleno del talón, y similares.

Así, las realizaciones de la invención incluyen vulcanizados fabricados a partir de las composiciones de caucho vulcanizable descritas antes, y un neumático que comprende al menos un componente que comprende una composición de caucho vulcanizada que comprende el producto de la reacción de un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono en su estructura molecular, una carga que comprende negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, y mezclas de los mismos, un agente de curado, y un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B. Por ejemplo, el componente del neumático puede ser una banda de rodamiento.

Las cantidades habituales de resinas fijadoras, si se usan, comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 phr, usualmente de aproximadamente uno a aproximadamente 5 phr. Las cantidades habituales de coadyuvantes de composición comprenden de aproximadamente uno a aproximadamente 50 phr. Dichos coadyuvantes de composición pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos, y/o parafínicos.

Ejemplos representativos de los antidegradantes que pueden estar en la composición de caucho incluyen monofenoles, bisfenoles, tiobisfenoles, polifenoles, derivados de hidroquinona, fosfatos, mezclas de fosfatos, tioésteres, naftilaminas, difenol aminas, así como, otros derivados de diaril amina, parafenileno diaminas, quinolinas y aminas combinadas. Los antidegradantes se usan generalmente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 phr a aproximadamente 10 phr. Alternativamente, los antidegradantes se pueden usar en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 phr. Por ejemplo, las cantidades habituales de antioxidantes comprenden de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 phr. Ejemplos representativos de antioxidantes pueden ser, por ejemplo difenil-*p*-fenilendiamina y otras, tales como, por ejemplo, las descritas en *The Vanderbilt Rubber Handbook* (1978), páginas 344 a 346. Las cantidades habituales de antiozonantes pueden comprender de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 phr.

Las cantidades habituales de ácidos grasos, si se usan, pueden incluir ácido esteárico, ácido palmítico, ácido linoléico o una mezcla de uno o más ácidos grasos, que comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 phr. Las cantidades habituales de ceras comprenden de aproximadamente uno a aproximadamente 2 phr. Con frecuencia se usan ceras microcristalinas. Las cantidades habituales de peptizantes, si se usan, comprenden de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 phr. Los peptizantes habituales pueden ser, por ejemplo, pentaclorotiofenol y disulfuro de dibenzamidodifenilo. El pentaclorofenol se puede usar, por ejemplo, en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 phr a 0,4 phr. Alternativamente, el pentaclorofenol se puede usar en un intervalo de aproximadamente 0,2 a 0,3 phr.

Ejemplos representativos de aceites de procesamiento que se pueden usar en la composición de caucho de la presente invención incluyen resinas alifáticas, nafténicas y aromáticas, polietilenglicol, aceites de petróleo, plastificantes de éster, aceites vegetales vulcanizados, alquitrán de pino, resinas fenólicas, resinas de petróleo, ésteres y resinas poliméricas. Estos aceites de procesamiento se pueden usar en una cantidad convencional que varía de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 phr. Alternativamente, los aceites de procesamiento se pueden usar en un intervalo de aproximadamente 5 a 25 phr.

Los expertos en la técnica entienden fácilmente que la composición de caucho se compondría mediante métodos generalmente conocidos en la técnica de composición de caucho, como la mezcla de diversos polímeros vulcanizables con diversos materiales aditivos usados habitualmente, tales como, por ejemplo, agentes de curado, activadores, retardantes, aceleradores, y similares. Los compuestos de caucho reforzantes se pueden curar de una manera convencional con conocidos agentes vulcanizantes, tales como azufre y aceleradores. La modificación del enlace entre polímeros y carga según la presente invención no afecta apreciablemente los tiempos de curado y, así, los compuestos de caucho se pueden curar durante un convencional lapso de tiempo. Cuando se usa un agente vulcanizante, la cantidad usada del agente es de 0,1 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso del material de caucho. Alternativamente, la cantidad usada de agente vulcanizante puede ser de 0,1 a 3 partes en peso, basado en 100 partes en peso del material de caucho, y, adicionalmente, se puede usar un intervalo de aproximadamente 0,1 phr a aproximadamente 2 phr. Los agentes vulcanizantes se pueden usar solos o en combinación. Los polímeros curados o reticulados se citarán como vulcanizados para los propósitos de esta descripción. Para una descripción general de agentes vulcanizantes adecuados, se puede citar a Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª ed., Wiley Interscience, N.Y. 1982, Vol. 20, pp. 365 a 468, en particular, "*Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*," pp. 390 a 402.

El óxido de cinc y ácido esteárico se usan convencionalmente para vulcanizar elastómeros. El óxido de cinc se usa generalmente en una cantidad convencional que varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 phr. El ácido esteárico se usa generalmente en una cantidad convencional que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 phr.

La vulcanización se realiza en presencia de un agente vulcanizante con azufre. Ejemplos de agentes vulcanizantes con azufre adecuados incluyen el azufre soluble de "rubbermaker"; agentes de vulcanización donantes de azufre, tales como un disulfuro de amina, polisulfuro o azufre polimérico o aductos de olefina de azufre; y azufre polimérico insoluble. El agente vulcanizante con azufre puede ser una mezcla de azufre polimérico soluble e insoluble. Los agentes vulcanizantes con azufre se pueden usar en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 phr. Alternativamente, los agentes vulcanizantes de azufre se pueden usar en un intervalo que varía de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 phr, y, adicionalmente, los agentes vulcanizantes con azufre pueden variar de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,5 phr.

Los aceleradores se usan para controlar el tiempo y/o temperatura requeridos para la vulcanización y para controlar las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de la vulcanización usados en la presente invención no se limitan particularmente. Ejemplos representativos de aceleradores convencionales incluyen aminas, guanidinas, tioureas, tioles, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos. Ejemplos adicionales incluyen aceleradores de la vulcanización tiazol, tales como 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotiazilo, N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (CBS), N-*tert*-butil-2-benzotiazil sulfenamida (TBBS), y similares; y aceleradores de la vulcanización de guanidina, tales como difenilguanidina (DPG) y similares. La cantidad de aceleradores de vulcanización usados puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 phr. Alternativamente, los aceleradores de la vulcanización se pueden añadir en cantidades que varían de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 phr, de aproximadamente 0,1 a

aproximadamente 5, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3, o de aproximadamente 2 phr a aproximadamente 5 phr.

La composición elastomérica vulcanizable de la presente invención, se puede obtener mediante la molienda de componentes usando un aparato molidor, como un molino, un mezclador interno, y similares durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficientemente alta para lograr las propiedades físicas deseadas del compuesto resultante. El mezclado de la composición elastomérica vulcanizable se puede lograr mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica de mezcla del caucho. Por ejemplo, los ingredientes se pueden mezclar en dos o más etapas, que consisten en al menos una etapa de "mezcla madre" (que comprende mezclar el elastómero, con al menos una porción del negro de carbono y/o sílice y otros ingredientes); y una "etapa final", en la que se añaden habitualmente los agentes de curado. Puede haber también una etapa de mezclado en la que la mezcla se vuelve a moler sin la adición de ingredientes. El compuesto de Q-A-B se puede añadir en cualquier etapa del procedimiento de mezclado.

La temperatura de mezclado puede variar de etapa a etapa. Sin embargo, para los propósitos de la invención, el compuesto de Q-A-B, el elastómero y la carga se pueden mezclar a una temperatura de mezclado de aproximadamente 60° C a aproximadamente 200° C. Alternativamente, el elastómero y la carga se pueden mezclar a una temperatura de aproximadamente 90° C a aproximadamente 190° C y, adicionalmente, de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C. En una realización de la invención, una porción de la carga y/o el compuesto de Q-A-B se puede añadir al elastómero en la etapa de mezcla madre, y el resto se puede añadir en una etapa de molienda adicional.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los compuestos representativos de Q-A-B y composiciones elastoméricas que contienen el compuesto. Sin embargo, no se pretende que los ejemplos sean limitativos, como otros métodos para preparar el compuesto y las composiciones de caucho y se pueden emplear diferentes formulaciones de composiciones de caucho sin desviarse del alcance de las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Preparación de 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenilnitrona (4OPPN).

A una mezcla agitada de 15,0 gm de cloruro de 4-formil-benzoilo (1 equivalente, eq.) en de cloroformo (300 ml), se añadió gota a gota a -10°C, una disolución de 10,9 gm de una disolución de 2-aminoetanol (2 eq.) en cloroformo (200 ml). Tras la adición, la mezcla resultante se agitó a 25°C durante 2 horas y un precipitado blanco resultante se retiró por filtración. A continuación, el filtrado se secó con un rotavapor y se obtuvieron 17,4 gm de un líquido amarillo de 4-formil-N-(2-hidroxietil)-benzamida.

Se añadió gota a gota el ácido sulfúrico concentrado (50 ml) al 4-formil-N-(2-hidroxietil)-benzamida (17,4 gm) con agitación y la mezcla se calentó a 100°C durante una hora. Se añadió gota a gota la disolución a una mezcla de hidróxido de sodio (20%, 500 ml) y cloroformo (500 ml) con agitación, la temperatura se mantuvo por enfriamiento a una temperatura inferior a 15°C. A continuación, se separó y secó la fase orgánica. Se recogieron 6.3 gm de 4-(2-oxazolinil)-benzaldehído.

La mezcla de 4-(2-oxazolinil)-benzaldehído (1 eq., 6,3 gm) y N-fenil-hidroxiamina (1 eq., 3,9 gm) en etanol (100 ml) se refluó durante 30 minutos y se concentró hasta un volumen de 50 ml. Se añadió una cantidad igual (50 ml) de agua y la mezcla se enfrió en un refrigerador a 5°C durante la noche. Se obtuvieron cristales blancos, que se aislaron por filtración y se secaron, produciendo 6,7 gm de 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenilnitrona.

Ejemplo 2

Preparación de 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metilnitrona (4OPMN).

A una mezcla agitada de cloruro de 4-formil-benzoilo (15,0 gm, 89 mmol) en cloroformo (300 ml), se añadió gota a gota a -10°C una disolución de 2-aminoetanol (10,9 gm, 178 mmol) en cloroformo (200 ml). Tras la adición, la mezcla resultante se agitó a 25°C durante 2 horas y luego se retiró por filtración un precipitado blanco resultante. El filtrado se secó con un rotavapor y se obtuvieron 17 gm (88 mmol) de un líquido amarillo de 4-formil-N-(2-hidroxietil)-benzamida (rendimiento de 99%)

Se añadió gota a gota el ácido sulfúrico concentrado (50 ml) al 4-formil-N-(2-hidroxietil)-benzamida (17 gm, 88 mmol) con agitación y la mezcla se calentó a 100°C durante una hora. Se añadió gota a gota la disolución a una mezcla de hidróxido de sodio (20%, 500 ml) y cloroformo (500 ml) con agitación, la temperatura se mantuvo por enfriamiento a una temperatura inferior a 15°C. A continuación, se separó y secó la fase orgánica. Se recogieron 6,3 gm (36 mMol) de 4-(2-oxazolinil)-benzaldehído (rendimiento de 41%).

La mezcla de 4-(2-oxazolinil)-benzaldehído (6,3 gm, 36 mmol) y N-metil-hidroxiamina (1,7 gm, 36 mmol) en etanol (100 ml) se refluó durante 30 minutos y se concentró hasta un volumen de 50 ml. A continuación, se añadió 50 ml

de agua y la mezcla se enfrió a 5°C en un refrigerador durante la noche. Se obtuvieron cristales blancos, que se filtraron y secaron. Se recogieron 5,1 gm (25 mmol) de 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metilnitrona (rendimiento de 69%, rendimiento total de 28%)

Ejemplo 3

5 Preparación de fenil -N-[4-(2-oxazolinil)-fenil]-nitrona (P4OPN)

Se añadió una disolución de cloruro de p-nitro-benzoilo (185,6 g, 1,00 mol) en 450 mL de benceno templado a una mezcla de etanolamina (63.5 g, 1.04 mol) en 1.350 mL de agua. A continuación, se añadieron gradualmente 830 mL de una disolución de hidróxido de sodio al 5%. Se formó un precipitado blanco que comprendía p-nitro-N-(2-hidroxietil) benzamida y se filtró y secó. El polvo seco de p-nitro-N-(2-hidroxietil) benzamida pesó 196 g (0,93 mol) (rendimiento de 93%).

Se añadió gota a gota cloruro de tionilo (132 mL, 1,8 mol) con agitación a 196 g de p-nitro-N-(2-hidroxietil) benzamida en polvo. Tras una reacción vigorosa, la mezcla resultante se vertió en 1 L de éter. Un material insoluble que comprendía p-nitro-N-(2-hidroxietil) benzamida se formó en el éter y se filtró y secó dejando como resultado un polvo blanco. Se obtuvieron 192 g (0,84 mol) de p-nitro-N-(2-cloroetil) benzamida (rendimiento de 90%).

15 Se añadieron los 192 g de p-nitro-N-(2-cloroetil) benzamida a 1 L de metanol y la disolución se hizo fluir de nuevo. Se añadieron 900 mL de hidróxido de sodio al 5% a la disolución refluente con agitación. La disolución resultante se vertió en 2 kg de hielo y agua. Un material insoluble que comprendía p-nitro-phenyl-2-oxazolina se formó en el hielo y agua, y se filtró y secó dejando como resultado un polvo blanco. Se obtuvieron 150 g (0,78 mol) de p-nitrofenil-2-oxazolina (rendimiento de 93%).

20 Se añadieron los 150 g de p-nitro-fenil-2-oxazolina y 46 g (0,86 mol) de cloruro de amonio a 1 L de metanol y 1 L de agua. La disolución se calentó a 60°C. A la disolución calentada se añadieron lentamente 102 g (1,56 mol) de polvo de cinc. Se filtró, enfrió y secó la mezcla resultante. Se formó un precipitado cristalino de color amarillo pálido que comprendía 105 g (0,51 mol) de p-N-(hidroxi-amino)-fenil-2-oxazolina (rendimiento de 65%).

25 Una mezcla que comprendía la 105 g of p-N-(hidroxi-amino)-fenil-2-oxazolina y 53 g (0,51 mol) de benzaldehído en 1 L de etanol se refluó durante 30 minutos y se concentró hasta un volumen de 500 mL. Se añadieron 150 mL de agua a la mezcla y luego se enfrió la mezcla. Se formó un precipitado de color amarillo pálido y se filtró y secó. El precipitado comprendía 83 g (0,31 mol) de fenil-N-[4-(2-oxazolinil)-fenil] nitrona (rendimiento de 60%; rendimiento total de 31%).

Ejemplo 4

30 Se determinó la reactividad de 4OPPN y 4OPMN con un compuesto insaturado modelo, ciclododeceno. Brevemente, se mezcló separadamente cada compuesto reactivo con 1 ml de ciclododeceno (que tiene un peso de fórmula de 166,31 y una densidad estándar de 0,863 g/ml) en las cantidades enumeradas en la Tabla I, y se calentó a 171 °C. La cantidad recuperable de cada compuesto reactivo en diversos períodos de tiempo durante la reacción con ciclododeceno, es una indicación de la reactividad de cada uno de los compuestos con enlaces carbono-carbono insaturados. Una comparación de la reactividad de 4OPPN y 4OPMN con ciclododeceno se ilustra en la Figura 1. Tanto el 4OPPN como el 4OPMN fueron reactivos, y se determinó que el 4OPPN es más reactivo que el 4OPMN. Estos resultados muestran que tanto el 4OPMN como el 4OPPN tienen alta reactividad con enlaces carbono-carbono insaturados.

Tabla I: Reacción con Ciclododeceno^a

Nº de ensayo	Compuesto reactivo	PF (g/mol)	Tiempo de calentamiento @ 170° C (min)	Cantidad (mg)	Recuperado (%)
1	4OPPN	266,28	0	5,56	100
2			5	5,52	3
3			10	5,60	0
4			15	5,65	0
5			30	5,60	0
6	4OPMN	204,21	0	3,97	100
7			5	4,09	61,1
8			10	3,97	41,8
9			15	3,83	22
10			30	4,05	1,3

^aTodas las reacciones se realizaron en 1 ml de ciclododeceno que tiene un peso de fórmula (PF) de 166,31 g/mol y una densidad estándar de 0,863 g/ml.

Ejemplo 5

Para determinar si se logró la propiedad objetivo de reducir la histéresis, se emplearon el valor tan delta (tan δ) medido a una deformación del 5% usando un reómetro ARES-A a 50°C y 15 Hz, y $\Delta G'$ (efecto de Payne) de 0,1 a 20% de deformación. La tan δ es una medida de la relación del módulo de pérdidas del compuesto al módulo de almacenamiento y se ha encontrado que cuanto menor es la magnitud de la tan δ a 50°C, menor es la histéresis del compuesto. Para determinar el efecto de los compuestos 4OPPN y 4OPMN sobre las propiedades de histéresis del caucho, se prepararon formulaciones de composición que contenían una disolución de SBR y negro de carbono (N339, 50 phr) y otros ingredientes de composición habituales tales como los ilustrados en la Tabla II.

Se añadieron respectivamente diversas pero iguales cantidades molares de 4OPPN y 4OPMN a lotes separados, como se ilustra en la Tabla III. Por comparación, también se evaluaron un aditivo disponible comercialmente (Sumifine® 1162, disponible de Sumitomo Chemical Company) conocido por reducir la histéresis en el caucho natural y una disolución polimérica de SBR funcionalizada de estaño reductora de histéresis.

Tabla II: Formulación de las composiciones

	C-1	Mezcla 1
Mezcla madre	(phr)	(phr)
Polímero ^a	120	120
Negro de carbono ^b	50	50
Ácido esteárico	2	2
6PPD ^c	1	1
4OPPN		2

Lote final		
Óxido de cinc	3	3
DPG ^d	0,5	0,5
MBTS ^d	1	1

Lote final

Azufre	1,3	1,3
--------	-----	-----

^a Disolución de SBR, 35% de estireno, 14% de vinilo, 20 phr de aceite aromático.

^b N339

^c antioxidante, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-benzenodiamina.

^d aceleradores, difenilguanidina. (DPG) y disulfuro de benzotiazilo (MBTS).

Los resultados se ilustran en la Tabla III y en la Figura 2. Los cauchos compuestos con el 4OPPN mostraron menor histéresis (menores $\tan \delta$ y $\Delta G'$) que la de esos compuestos con 4OPMN y Sumifine® 1162, pero no tan inferior a la del polímero de estaño terminalmente disfuncional. Una menor $\tan \delta @ 50^\circ \text{C}$ indica una resistencia de rodamiento mejorada en bandas de rodadura de neumáticos fabricadas a partir de estas mezclas. Aunque el polímero de estaño disfuncional dio como resultado una mayor reducción de la histéresis, su uso puede requerir que se prepare una composición específica y peso molecular del polímero con el fin de utilizar la tecnología de polímero funcionalizado de estaño. En contrate, los compuestos acopladores de polímero y carga de la invención ofrecen la ventaja de que se puede lograr una reducción significativa de la histéresis mediante el uso de cualquier elastómero insaturado, que incluyen los empelados en combinaciones, y en procedimientos de mezclamiento de caucho normales. Sin limitación por la teoría, se cree que cuanto mayor sea la reactividad del compuesto de acoplamiento de la invención con el polímero, mayor será el efecto reductor de la histéresis. La histéresis reducida lograda con 4OPPN y 4OPMN alcanzó un máximo con el uso de aproximadamente 2 phr (8 mMol) de 4OPPN y aproximadamente 1,6 phr (8 mMol) de 4OPMN, respectivamente.

Tabla III: Comparación de propiedades de histéresis de cauchos.

Compuesto	SBR ^b funcional	0 mmol (phr)	2 mmol (phr)	4 mmol (phr)	8 mmol (phr)	16 mmol (phr)
4OPPN		-	0,53	1,07	2,13	4.26
4OPMN	-	-	0,41	0,82	1,63	3,27
Sumifine® 1162 ^a	-	-	-	-	2,55	-
Disolución de SBR ^b funcionalizada de estaño	1,23 mmol	-	-	-	-	-
<u>$\tan \delta$ (50°C, deformación del 5%)</u>						
Sin aditivo		0,204				
4OPPN			0,184	0,159	0,143	0,139
4OPMN			0,200	0,193	0,183	0,198
Sumifine 1162					0,194	
Disolución de SBR ^b funcionalizada de estaño	0,114					
<u>$\Delta G'$ (deformación de 0,1-20%) MPa</u>						
Sin aditivo		3,375				
4OPPN			2,395	1,615	1,101	0,861

Compuesto	SBR ^b funcional	0 mmol (phr)	2 mmol (phr)	4 mmol (phr)	8 mmol (phr)	16 mmol (phr)
4OPPN			3,263	3,290	2,700	3,36
Sumifine 1162					5,15	
Disolución de SBR ^b funcionalizada de estaño	0,6					
^a N,N'-di(2-nitro-2-metil-propil)-hexametilendiamina, de Sumitomo Rubber Industries.						
^b Disolución de SBR iniciada con tributilestaño-litio y terminada con cloruro de tributilestaño.						

Ejemplo 6

Con el fin de ilustrar la preparación y las propiedades de la composición elastomérica vulcanizable de la presente invención, se prepararon dos mezclas más de caucho usando la formulación de composición mostrada en la Tabla II.

- 5 La Mezcla 1 se preparó mediante la adición de 2 phr de 4OPPN a la composición de elastómero/negro de carbono en la mezcla madre. Con el propósito de comparación, se preparó otra mezcla (C-1) con la adición de 4OPPN. Las mezclas finales se conformaron en una lámina y posteriormente se moldearon a 171 °C durante 15 minutos. Las condiciones de templado empleadas son similares a las condiciones de curado convencionales.

- 10 Las mezclas verdes (antes del templado) se caracterizaron para determinar la viscosidad Mooney, el porcentaje de acoplamiento del caucho y las características de curado. La medición de la viscosidad Mooney se realizó a 130° C usando un rotor de gran tamaño, y se registró como la fuerza de torsión después de que el rotor rotara durante 4 minutos. La muestra se precalentó a 130° C durante 1 minuto antes de encender el rotor. El t_{10} es el tiempo requerido para que la viscosidad aumente en 10% con respecto a la viscosidad final durante una medición de viscosidad Mooney. Se usa como un índice para predecir cuan rápido aumentará la viscosidad del compuesto durante el procesamiento (p. ej. durante la extrusión). Los t_{50} y t_{90} son los tiempos requeridos para un aumento de fuerza de torsión entre 50% y 90%, respectivamente, del aumento total de la fuerza de torsión durante el ensayo de caracterización de curado. Se usó un reómetro Monsanto MD2000 para caracterizar el procedimiento de curado de la mezcla. .

- 20 Como se ilustra en la Tabla IV, la mezcla que contenía el 4OPPN tenía un mayor porcentaje de caucho combinado que la mezcla de comparación, lo que indica que se acopló más carga de negro de carbono al polímero. La viscosidad Mooney y las características de curado no fueron significativamente diferentes entre las dos mezclas.

- 25 Las propiedades de tensión para las dos mezclas curadas se midieron usando el procedimiento estándar descrito en ASTM-D 412 a 25° C. Las probetas de ensayo de tracción fueron anillos con un diámetro de 0,1 cm (0,05 pulgadas) y un espesor de 0,2 cm (0,075 pulgadas). Se usó una longitud de calibración de 2,5 cm (1,0 pulgadas) para calcular las propiedades de tracción. Como se ilustra mediante los resultados de los ensayos de tracción en la Tabla IV; la mezcla que contiene 4OPPN mostró una resistencia mecánica igual a la de la mezcla comparativa. El efecto Payne (floculación de la carga, $\Delta G'$) se midió usando una frecuencia de 15 Hz sobre la región de deformación de 0,25 a 20%, a 50° C. La Mezcla 1 mostró una $\tan \delta$, G' (modulo de perdidas) y efecto Payne ($\Delta G'$) significativamente reducidos, en comparación con la Mezcla C-1 que no contiene 4OPPN, resultante del acoplamiento del negro de carbono por toda la estructura molecular del polímero. Por lo tanto, la adición de 4OPPN a la composición de caucho dio como resultado una mezcla que tiene mejor dispersión del negro de carbono y menor histéresis en comparación con una mezcla que no contiene 4OPPN.

Tabla IV: Propiedades de los cauchos

		C-1	Mezcla 1
Viscosidad Mooney	ML1+4/130°C	69,4	65,0
Caucho combinado (%)		39,3	48,0
MDR 2000	ML (kg-cm)	2,50	2,15
a 171°C	MH (kg-cm)	13,4	11,75
	t10 (min)	0,92	0,80
	t50 (min)	1,39	1,19

	t90 (min)	2,48	2,42
Mini probeta doble campana	M50 (MPa)	0,97	1,06
Tracción a temperatura ambiente (caucho envejecido)	M100 (MPa)	1,52	1,724
	M200 (MPa)	3,23	3,85
	M300 (MPa)	5,70	7,00
	TB (MPa)	23,20	25,67
	EB (%)	760	725
	TF (MPa)	73,66	77,98
ARES-A a 50°C, 15 Hz, deformación de 5%	G' (MPa)	2,26	1,89
	tan δ	0,178	0,151
	$\Delta G'$ [deformación de 0,1- 20%] (MPa)	1,80	0,84

Ejemplo 7

Con el fin de ilustrar más la preparación y las propiedades de la composición elastomérica vulcanizable de la presente invención, se prepararon seis mezclas de caucho usando la formulación de composición y condiciones de mezclado que se muestran en la Tabla V.

- 5 Tanto la Mezcla 2 como las Mezclas comparativas C-2 y C-3, contenían cada una de ellas negro de carbono y carga de sílice en cantidades iguales (25 phr de negro de carbono, 25 phr de sílice); mientras que la Mezcla 3 y las mezclas comparativas C-4 y C-5 cada una de las cuales contenían sílice como la única carga reforzante (50 phr de sílice). Cada una de las mezclas 2 y 3 contenían el aditivo de 4OPPN; las mezclas comparativas C-2 y C-4 no contenían aditivo; y las mezclas comparativas C-3 y C-5 contenían un agente acoplador de polisulfuro de sílice, Si69. Tras la formación del compuesto, las mezclas finales se conformaron en láminas y posteriormente se
- 10 moldearon a 171° C durante 15 minutos.

Los resultados de los ensayos de las propiedades del caucho se ilustran en la Tabla VI. Los resultados muestran que la adición de un 4OPPN a la composición (Mezcla 2) dio como resultado una mejor dispersión del negro de carbono y la sílice, como lo determinó un menor efecto Payne ($\Delta G'$) y una reducida histéresis, como lo determinó

15 una menor tan δ . Aunque se esperaba que el Si69 mejorara la dispersión de la carga de sílice, los resultados obtenidos por la adición de 4OPPN fueron inferiores a los del Compuesto comparativo C-3 de Si69, ilustrando que el 4OPPN mejoró la dispersión de la carga de sílice, así como la carga de negro de carbono.

La Mezcla comparativa 3 con la Mezcla C-5 ilustran que el 4OPPN dio como resultado una menor tan δ , aunque la mezcla que contenía Si69 fue más eficiente en cuanto a la dispersión de la sílice que el 4OPPN solo, como se midió

20 por la disminución del efecto Payne ($\Delta G'$).

Tabla V: Formulación de las composiciones

	C-2	C-3	Mezcla 2	C-4	C-5	Mezcla 3
Mezcla madre	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)
Polímero	100	100	100	100	100	100
Negro de carbono	25	25	25			
Sílice	25	25	25	50	50	50
aceite	15	15	15	15	15	15
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
6PPDc	1	1	1	1	1	1
Si69		2			4,0	
4OPPN			2,13			2,13

ES 2 417 129 T3

Subtotal	168,00	170,00	170,13	168,00	172,00	170,13
-----------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Lote final						
Óxido de cinc	3	3	3	3	3	3
DPGd	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MBTSd	1	1	1	1	1	1
TBBSd	0,5	0,5	0,5	1	1	1
Azufre	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Total	174,3	176,3	176,4	174,8	178,8	176,9

a Disolución de SBR (35% de estireno, 19% de vinilo, ML₁₊₄ @ 100° C = 52);
b N339
c antioxidante, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-benzenodiamina
d aceleradores, difenilguanidina (DPG), disulfuro de benzotiazilo (MBTS) y N terc-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS)

Tabla VI: Propiedades de los cauchos

		C-2	C-3	Mezcla 2	C-4	C-5	Mezcla 3
Viscosidad Mooney	ML1+4/130°C	62	44	66	102	51	108
Tiempo de inducción Mooney	minutos	24,6	26,2	22,3	11,2	20,0	21,6
Ensayo							
Mini probeta doble campana	M50 (MPa)	1,24	1,54	1,22	1,42	1,69	1,32
Tracción a temperatura ambiente (caucho sin envejecer)	M100 (MPa)	1,61	2,41	1,69	1,67	2,65	1,59
	M200 (MPa)	2,57	4,49	2,87	2,37	4,72	2,30
	M300 (MPa)	3,70	7,01	4,30	3,15	7,15	3,12
	TB (MPa)	15,27	25,92	17,98	11,16	20,73	11,13
	EB (%)	>1000	870	>1000	>1000	717	>1000
	TF (MPa)	62,3	101,8	74,2	47,4	67,8	47,5
ARES-A a 50°C, 15 Hz							
deformación del 5%	G' (MPa)	3,41	3,18	3,05	8,15	4,41	6,98
	tan δ	0,200	0,195	0,173	0,107	0,143	0,120
	ΔG'[0,1-20% strain] (MPa)	3,66	3,21	2,04	6,29	3,92	5,40
	Δ tan δ [0,1-20% strain] (MPa)	0,101	0,098	0,064	0,097	0,069	0,087

Ejemplo 8

Con el fin de determinar si la histéresis se reduce con el uso del compuesto Q-A-B P4OPN, tanto con negro de carbono como con negro de carbono oxidado, se prepararon y analizaron las composiciones de caucho que usan

P4OPN y ambas formas de negro de carbono. Las formulaciones de las composiciones usadas se muestran en la Tabla VII:

Tabla VII: Formulaciones de las composiciones

Composiciones						
	C6	Mezcla 4	Mezcla 5	C7	Mezcla 6	Mezcla 7
Mezcla madre	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)
SBR ¹	100	100		100	100	
SBR + P4OPN ²			101			101
N234	50	50	50			
N234-ox ³				50	50	50
Aceite aromático	15	15	15	15	15	15
Ácido est	2	2	2	2	2	2
6PPD	1	1	1	1	1	1
P4OPN		1			1	
Lote final						
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
DPG	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TBBS	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

¹ Iniciado con BuLi; terminado con i-PrOH; M_n: 171 (kg/mol); M_w/M_n: 1,06

² Una mezcla homogénea de 100 g de SBR₁ y 1 g de P4OPN se combinó en 500 mL de cloroformo, la mezcla se secó en un horno de vacío a 100°C durante la noche.

³ El negro de carbono oxidado (N234-ox) se preparó mediante tratamiento de negro de carbono N234 con ácido nítrico.

5 Como se puede ver fácilmente en la Tabla VII, el Compuesto C-6 se compone con negro de carbono N234, pero no incluye P4OPN. La Mezcla 4 y la Mezcla 5 se componen similarmente con negro de carbono N234, pero también incluyen P4OPN. La Mezcla 4 y la Mezcla 5 difieren con respecto a cuando se añade el P4OPN a la composición. En la Mezcla 4 el P4OPN se añade a la composición en la etapa de la mezcla madre, mientras que, en la Mezcla 5, el P4OPN se mezcla previamente con el SBR antes de la etapa de la mezcla madre. Análogamente, el Compuesto C-7 se compone con negro de carbono oxidado N234, pero no incluye P4OPN. La Mezcla 6 y la Mezcla 7 se componen similarmente con negro de carbono N234 oxidado, pero también incluyen P4OPN. La Mezcla 6 y la Mezcla 7 difieren con respecto a cuando se añade el P4OPN a la composición. En la Mezcla 6 el P4OPN se añade a la composición en la etapa de la mezcla madre, mientras que, en la Mezcla 5, el P4OPN se mezcla previamente con el SBR antes de la etapa de la mezcla madre.

15 Las propiedades de las composiciones descritas en la Tabla VII se examinaron mediante la medición de la viscosidad (viscosidad Mooney), propiedades de tracción (resistencia a la tracción en anillo), y propiedades indicadoras de la histéresis (efecto Payne, módulo de pérdidas, y tan δ). La viscosidad Mooney se midió como se describió previamente. Las propiedades de tracción de las muestras no envejecidas se midieron como se describió a una deformación del 5% y ΔG' se midió a una deformación de 0,1 a 20% usando un reómetro ARES-A a 50°C y 15 Hz. Los resultados experimentales de estos ensayos se muestran en la Tabla VIII.

Tabla VIII: Propiedades de las composiciones

	<u>Composiciones</u>					
	C-6	Mezcla 4	Mezcla 5	C-7	Mezcla 6	Mezcla 7
Viscosidad Mooney						
ML1+4/130°C	47	56	62	50	70	77
Tracción en anillo @ RT						
M50 (MPa)	1,23	1,29	1,32	1,34	1,23	1,35
M300 (MPa)	8,41	10,73	10,91	9,34	11,92	13,99
TB (MPa)	17,80	20,30	20,80	20,20	20,10	21,68
EB (%)	512	339	452	520	414	396
Tracción en anillo @ 100°C						
M50 (MPa)	0,85	0,84	0,91	0,94	0,87	0,98
M200 (MPa)	3,41	3,87	4,17	3,86	4,29	5,08
TB (MPa)	10,03	9,33	10,01	10,30	7,91	8,15
EB (%)						
Barrido de deformación (50°C, 15 Hz)						
deformación del 5,0% G' (MPa)	2,91	2,52	2,60	3,06	2,40	2,44
tan δ	0,215	0,155	0,162	0,194	0,122	0,110
$\Delta G'$ [deformación de 0,1-20%] (MPa)	2,95	1,32	1,51	2,86	0,78	0,76

Como se puede ver en los resultados enumerados en la Tabla VIII, los cauchos compuestos con P4OPN y negro de carbono (Mezcla 4 y Mezcla 5) mostraron una mejorada dispersión del negro de carbono en comparación con la muestra sin P4OPN (C-6), como lo determinó el menor efecto de Payne ($\Delta G'$) y la reducida histéresis (menor tan δ).
 5 Además, los cauchos compuestos con P4OPN y negro de carbono oxidado (Mezcla 6 y Mezcla 7) mostraron una mejorada dispersión del negro de carbono oxidado cuando se comparó con la muestra comparativa sin P4OPN (C-7), como lo reflejó las menores ΔG y menores tan δ .

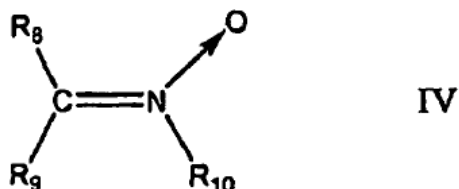
En resumen, la adición de los compuestos ilustrativos de Q-A-B a las composiciones de caucho que contienen cargas tales como, negro de carbono, negro de carbono oxidado y sílice dan como resultado una mejorada
 10 dispersión de la carga y una histéresis reducida.

Esta descripción escrita usa ejemplos para describir la invención, que incluyen el mejor modo, y también permite al experto en la técnica poner en práctica y hacer uso de la invención.

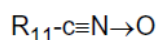
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, en donde:

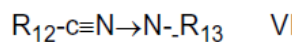
Q es un resto dipolar que contiene nitrógeno que comprende una nitrona, un óxido de nitrilo o una nitrilamina, en donde Q se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas IV-VI:



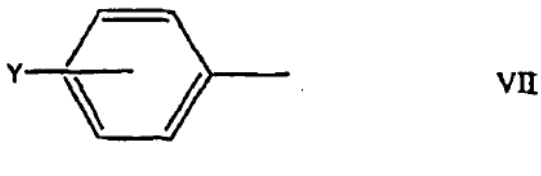
5



y

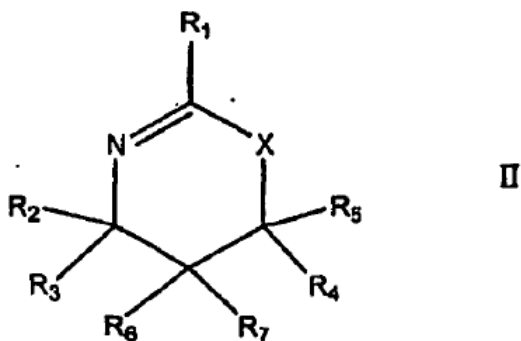
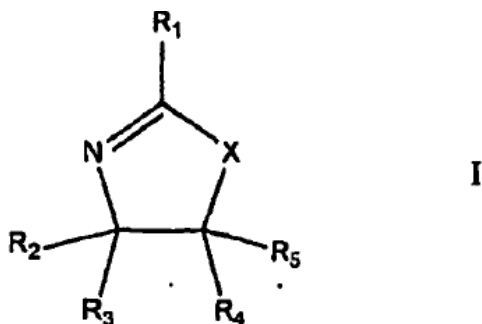


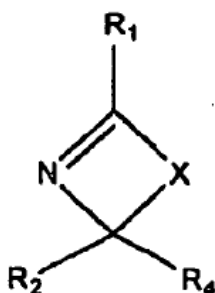
10 en donde cada uno de R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , y R_{13} , es independientemente A; un hidrógeno; un grupo alquilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado; un grupo cicloalquilo de C_3 - C_{20} lineal o ramificado; un grupo arilo de C_6 - C_{20} lineal o ramificado; o un grupo fenilo sustituido que tiene la fórmula VII, en donde Y es un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo cloro, un grupo bromo, un grupo acilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, un grupo alcóxicarbonilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, un grupo alcoxi de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, y un grupo alquilarilo de C_7 - C_{20} lineal o ramificado,



;

15 B es un resto oxazolina o un resto tiazolina representado por la fórmula I o un resto alcóxisilano, un resto alilestaño o un resto seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas II y III;



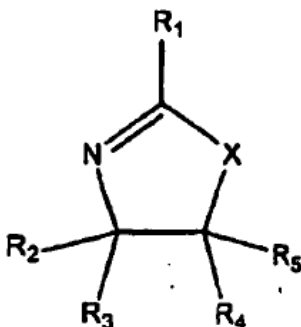


III

en donde X es oxígeno o azufre; en donde cada uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, y R₇, es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A, en donde al menos uno de R₁-R₇ comprende un enlace a A; y

A es un átomo de enlace o grupo que forma un puente entre Q y B, en donde A es un resto alquilenilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un resto cicloalquilenilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un resto arilenilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, o un resto alquilarilenilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A comprende [A'-(Z-A'')_k], en donde cada uno de A' y A'' es independientemente un resto lineal o ramificado como se define para A, Z es oxígeno, azufre ó C = O; y k es de 1 a aproximadamente 4, y en donde el resto alilestaño comprende la fórmula -CH=CHCH₂ Sn(R₁₄)₃, en donde cada R₁₄ es independientemente un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, o un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado.

2. El compuesto según la reivindicación 1, en donde B se representa mediante la Fórmula 1:



I

en donde X es oxígeno o azufre; en donde cada uno de R₁, R₂, R₃, R₄, y R₅, es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo de C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo de C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A, en donde al menos uno de R₁-R₅ comprende un enlace a A;

3. El compuesto según la reivindicación 1, en donde el resto alcoxisilano comprende la fórmula -Si(OR₁₅)₃, en donde cada R₁₅ contiene independientemente de uno a aproximadamente 6 átomos de carbono.

4. El compuesto según la reivindicación 1, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; óxido de 4(2-oxazolinil)-fenil-nitrilo; óxido de 4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilo; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilimina; y mezclas de los mismos.

5. Una composición que comprende el compuesto según la reivindicación 1, y una carga seleccionada de negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral, o mezclas de los mismos.

6. La composición según la reivindicación 5, en donde la carga mineral es un silicato, talco, caolín, arcilla, un óxido de metal, hidrato de aluminio, mica, o mezclas de los mismos.

7. Un método para modificar un polímero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, que comprende poner en contacto dicho polímero con aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero de un compuesto que tiene la fórmula Q-A-B, en donde Q, A y B son como se define en la reivindicación 1.

8. El método según la reivindicación 7, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; óxido de 4(2-oxazolinil)-fenil-nitrilo; óxido de 4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilo; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilimina; y mezclas de los mismos.
9. Un polímero modificado producido mediante un método que comprende la etapa de poner en contacto un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero del compuesto según las reivindicaciones 1 ó 3.
10. El polímero modificado según la reivindicación 9, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; óxido de 4(2-oxazolinil)-fenil-nitrilo; óxido de 4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilo; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilimina; y mezclas de los mismos.
11. Un método para provocar la dispersión de la carga en una composición polimérica, que comprende las etapas de:
- (a) modificar un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, haciendo reaccionar el polímero con aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero del compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2; y
- (b) hacer reaccionar el polímero modificado con una carga que comprende un grupo de superficie que se enlaza al resto B del compuesto.
12. Un método para provocar la dispersión de la carga en una composición polimérica, que comprende la etapa de mezclar conjuntamente (i) un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) de aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero del compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2; y (iii) una carga que comprende un grupo de superficie que se enlaza al resto B del compuesto.
13. El método según las reivindicaciones 14 ó 15, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; óxido de 4(2-oxazolinil)-fenil-nitrilo; óxido de 4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilo; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilimina; y mezclas de los mismos.
14. El método según las reivindicaciones 11 ó 12, en donde la carga es negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral, o mezclas de los mismos.
15. El método según las reivindicaciones 11 ó 12, en donde la carga mineral es un silicato, talco, caolín, arcilla, un óxido de metal, hidrato de aluminio, mica, o mezclas de los mismos.
16. Una composición de caucho vulcanizable, que comprende:
- (a) un elastómero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular;
- (b) una cantidad reductora de histéresis del compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2;
- (c) una carga que comprende un grupo de superficie que se enlaza al resto B del compuesto; y
- (d) un agente de curado.
17. La composición según la reivindicación 16, en donde la cantidad reductora de la histéresis del compuesto es de aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso del elastómero.
18. Una composición de caucho vulcanizable, que comprende:

(a) un elastómero modificado que comprende el producto de la reacción obtenido poniendo en contacto un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con el compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2 ;

(b) una carga que comprende un grupo de superficie que se enlaza al resto B del compuesto; y

5 (c) un agente de curado.

19. Una composición de caucho vulcanizable, que comprende:

(a) el producto de la reacción de (i) un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) el compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2 ; y

(b) un agente de curado.

10 20. La composición según las reivindicaciones 16, 18 ó 19, en donde el elastómero es un homopolímero de monómeros de dienos conjugados, o un copolímero o terpolímero de los monómeros de dienos conjugados con monómeros aromáticos de monovinilo y trienos.

15 21. La composición según las reivindicaciones 16, 18 ó 19, en donde el elastómero es caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliestireno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de isopreno-butadieno, copolímeros de isopreno-estireno, terpolímeros de estirenoisopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, o combinaciones de los mismos.

22. La composición según las reivindicaciones 16, 18 ó 19, en donde la carga es negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral, o mezclas de los mismos.

20 23. La composición según las reivindicaciones 16, 18 ó 19, en donde la carga mineral es un silicato, talco, caolín, arcilla, un óxido de metal, hidrato de aluminio, mica, o mezclas de los mismos.

24. La composición según las reivindicaciones 16, 18 ó 19, en donde el agente de curado comprende azufre.

25 25. La composición según las reivindicaciones 16, 18 ó 19, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrona; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-tolil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrona; 4-metoxifenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrona; óxido de 4(2-oxazolinil)-fenil-nitrilo; óxido de 4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilo; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-metil-nitrilimina; 4-(2-oxazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; 4-(2-tiazolinil)-fenil-N-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-oxazolinil)-fenil-nitrilimina; fenil-N-4-(2-tiazolinil)-fenil-nitrilimina; y mezclas de los mismos.

30 26. Un compuesto elastomérico vulcanizado, que comprende la composición vulcanizable según las reivindicaciones 16, 18 ó 19.

35 27. Un neumático que comprende al menos un componente que comprende una composición elastomérica vulcanizada que comprende (i) el producto de la reacción de un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, una carga seleccionada del grupo que consiste en negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, y mezclas de los mismos, y el compuesto de la reivindicación 1; y (ii) un agente de curado.

28. El neumático según la reivindicación 27, en donde el componente es una banda de rodadura.

29. Un método para preparar una composición elastomérica vulcanizada, que comprende las etapas de:

40 (a) mezclar conjuntamente (i) un elastómero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; (ii) una carga seleccionada del grupo que consiste en negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral y mezclas de los mismos; (iii) el compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2; y (iv) un agente de curado; y

(b) curar la composición.

30. Un método para preparar una composición elastomérica vulcanizada, que comprende las etapas de:

45 (a) mezclar conjuntamente (i) un elastómero modificado preparado haciendo reaccionar un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento en peso de dicho polímero del compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2; (ii) una carga seleccionada del grupo que consiste en negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral, y mezclas de los mismos y (iii) un agente de curado; y

50 (b) curar la composición.

31. Un método para reducir la histéresis de un compuesto de caucho, que comprende las etapas de:

(a) mezclar conjuntamente (i) un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; (ii) una carga seleccionada del grupo que consiste en negro de carbono, negro de carbono oxidado, sílice, una carga mineral, y mezclas de los mismos; (iii) una cantidad reductora de la histéresis del compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2; y

(b) curar la composición.

32. Un compuesto de caucho que tiene propiedades de histéresis reducida, que comprende:

(a) el producto de la reacción de (i) un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) una cantidad reductora de la histéresis del compuesto según las reivindicaciones 1 ó 2; y (iii) una carga que comprende un grupo de superficie enlazado al resto B del compuesto; y

(b) un agente de curado.

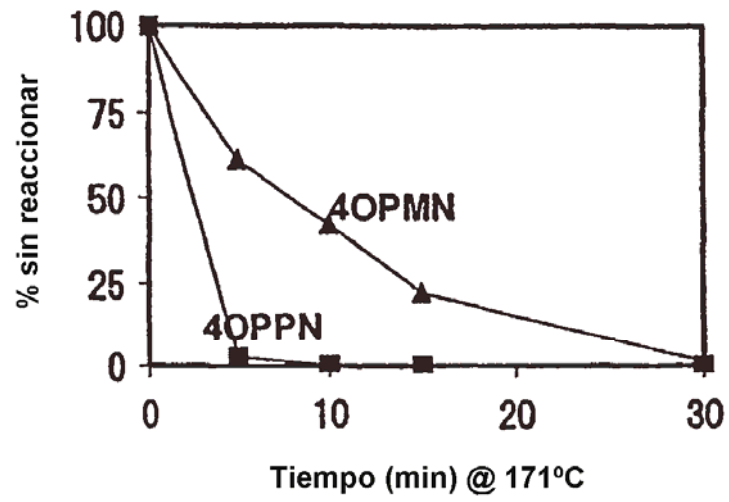


Figura 1

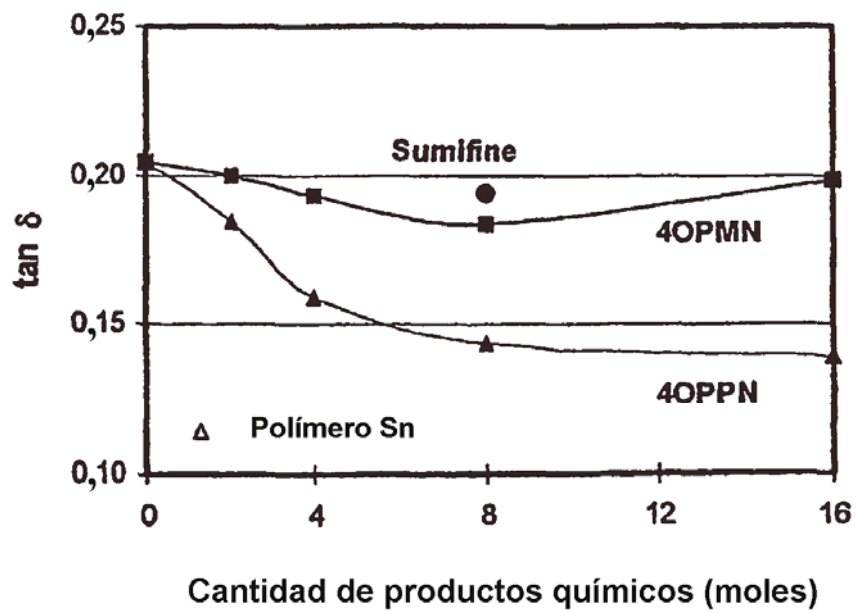


Figura 2