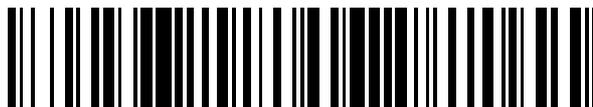


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 465**

21 Número de solicitud: 201390027

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

C08K 5/3472 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

02.09.2011

30 Prioridad:

03.09.2010 US 61/380,032

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2014

71 Solicitantes:

CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
02210-2019 Boston US

72 Inventor/es:

BELMONT, James A y
TIRUMALA, Vijay R.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **CARGAS MODIFICADAS Y COMPUESTOS ELASTOMÉRICOS QUE COMPRENDEN LOS MISMOS.**

57 Resumen:

Cargas modificadas y compuestos elastoméricos que comprenden los mismos.

Se describen cargas modificadas que tienen grupos químicos adsorbidos y/o adjuntos, tales como un triazol y/o pirazol en las mismas. También se describen otras cargas modificadas. Se describen adicionalmente composiciones elastoméricas que contienen la carga modificada, así como métodos para mejorar la histéresis y/o la resistencia a la abrasión en composiciones elastoméricas que usan las cargas modificadas de la presente invención.

DESCRIPCIÓN

Cargas modificadas y compuestos elastoméricos que comprenden los mismos

Antecedentes de la invención

5 Esta solicitud reivindica el beneficio del artículo 35 U.S.C. §119(e) de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos anterior N° 61/380.032, presentada el 3 de septiembre de 2010, que se incorpora en su totalidad por referencia en este documento.

10 La presente invención se refiere a cargas, composiciones o compuestos elastoméricos, y procedimientos para elaborar los mismos, y procedimientos para mejorar una o más propiedades de las composiciones elastoméricas. Más específicamente, la presente invención se refiere a cargas modificadas y el uso de estas cargas en composiciones elastoméricas.

15 Se han utilizado negros de humo y otras cargas como pigmentos, cargas y/o agentes de refuerzo en la preparación de compuestos y la preparación de composiciones usadas en aplicaciones de caucho, plástico, papel o tejido. Las propiedades del negro de humo u otras cargas son factores importantes para la determinación de las diversas características de rendimiento de estas composiciones.

20 Se ha hecho mucho esfuerzo en las últimas décadas para modificar la química superficial del negro de humo. Se describen procesos útiles para fijar un grupo orgánico al negro de humo y usos del producto resultante, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N° 5.559.169; 5.900.029; 5.851.280; 6.042.643; 6.494.946; 6.740.151; y 7.294.185, cada una de las cuales se incorpora en este documento por referencia en su totalidad. La patente de Estados Unidos N° 5.559.169, por ejemplo, describe un producto de negro de humo que tiene un grupo orgánico adjunto de la
25 fórmula --Ar--S_n--Ar'-- o --Ar--S_n--Ar''-- (donde Ar y Ar' son grupo arileno, Ar'' es un grupo arilo y n es de 1 a 8) que puede emplearse en monómeros de etilen-propilendieno (EPDM), un copolímero parcialmente hidrogenado de acrilonitrilo y butadieno (HNBR), o composiciones de caucho de butilo.

30 Usos importantes de composiciones elastoméricas se refieren a la fabricación de neumáticos, y a menudo se añaden ingredientes adicionales para impartir propiedades específicas al producto finalizado o sus componentes. La patente de Estados Unidos N° 6.014.998, por ejemplo, describe el uso de benzotriazol o toliltriazol para mejorar

las velocidades de curación, la eficacia de la curación, la dureza, los módulos estáticos y dinámicos, sin afectar de forma adversa a la histéresis en composiciones de caucho reforzadas con sílice para componentes de neumáticos. Estas composiciones incluyen de aproximadamente 2 a aproximadamente 35 partes de triazoles (preferiblemente de 5 aproximadamente 2 a aproximadamente 6 partes de triazoles) por cien partes de caucho. En algunos casos, también se añaden polvo de bronce y negro de humo conductor, y las composiciones se mezclan por medios convencionales en una o múltiples etapas.

La patente de Estados Unidos Nº 6.758.891 se refiere al tratamiento de negro de 10 humo, polvo de grafito, fibras de grafito, fibras de carbono, fibrillas de carbono, nanotubos de carbono, tejidos de carbono, productos de carbono similares al vidrio y carbono activo por la reacción con agentes de modificación de triaceno. El carbono resultante puede usarse en caucho, plásticos, tintas de impresión, tintas, lacas, tóner y colorantes, bitumen, hormigón, otros materiales de construcción y papel.

15 Como se ha indicado anteriormente, las cargas pueden proporcionar beneficios de refuerzo a una diversidad de materiales, incluyendo las composiciones elastoméricas. Además de los atributos de las cargas convencionales, existe el deseo de proporcionar cargas que puedan mejorar una o más propiedades elastoméricas, especialmente la histéresis y/o la resistencia a la abrasión. Sin embargo, en el pasado, con algunas 20 composiciones elastoméricas que usan cargas, una carga puede mejorar típicamente una propiedad, pero en detrimento de la otra propiedad. Por ejemplo, mientras que la histéresis puede mejorar, la resistencia a la abrasión puede disminuir o no tener mejora. Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar cargas que puedan mejorar preferiblemente una de estas propiedades sin ningún detrimento significativo sobre la 25 otra. Será incluso más preferiblemente una carga que pueda mejorar ambas propiedades, concretamente mejorar la histéresis y mejorar la resistencia a la abrasión.

Resumen de la presente invención

Una característica de la presente invención es proporcionar nuevas clases de cargas 30 que promuevan una o más propiedades beneficiosas.

Una característica adicional de la presente invención es proporcionar cargas que puedan tener la capacidad de mejorar la histéresis en composiciones elastoméricas cuando estén presentes.

Una característica adicional de la presente invención es proporcionar una carga que pueda tener la capacidad de mejorar la resistencia a la abrasión en una composición elastomérica cuando esté presente.

5 Una característica adicional de la presente invención es proporcionar métodos para conseguir un equilibrio de propiedades con respecto a la histéresis y la resistencia a la abrasión en composiciones elastoméricas.

Las características y ventajas adicionales de la presente invención se expondrán en parte en la descripción que se indica a continuación, y en parte serán evidentes a partir de la descripción, o pueden aprenderse por la práctica de la presente invención.
10 Las características y otras ventajas de la presente invención se realizarán y conseguirán por medio de los elementos y combinaciones particularmente indicados en la descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Para conseguir estas y otras ventajas, y de acuerdo con los fines de la presente invención, como se realiza y se describe ampliamente en este documento, la presente
15 invención se refiere a una carga modificada, tal como un negro de humo modificado, un óxido de metal modificado, una carga modificada que tiene una fase de carbono y una fase de especie que contiene silicio, y similares. La carga modificada puede ser una carga que tiene adsorbido en la misma al menos un triazol, o al menos un pirazol, o cualquier combinación de los mismos. Se proporcionan fórmulas y ejemplos más
20 específicos.

Esta carga modificada puede tener adjunto opcionalmente al menos un grupo químico, tal como un grupo orgánico, por ejemplo, un grupo orgánico que comprende al menos un grupo alquilo y/o un grupo aromático. El grupo alquilo y/o el grupo aromático pueden unirse directamente a la carga. El grupo químico puede ser el mismo o similar
25 o diferente al grupo que se adsorbe en la carga. El grupo químico adjunto puede ser o incluir al menos un triazol, o al menos un pirazol, o al menos un imidazol, o cualquier combinación de los mismos.

La presente invención también se refiere a una carga modificada, tal como un negro de humo modificado o un óxido de metal modificado o similares, que tiene adjunto a la
30 misma al menos un triazol.

La presente invención también se refiere a composiciones elastoméricas que contienen una cualquiera o más de las cargas modificadas de la presente invención y al menos un elastómero, y procedimientos para fabricar los mismos.

La presente invención también se refiere a artículos hechos de o que contienen una o más cargas modificadas de la presente invención y/o una o más composiciones elastoméricas o composiciones poliméricas de la presente invención, tal como un neumático o parte del mismo, u otros artículos elastoméricos y/o poliméricos.

- 5 La presente invención también se refiere a un método para mejorar la histéresis y/o la resistencia a la abrasión en una composición elastomérica, tal como un neumático o parte del mismo, incorporando una o más cargas modificadas de la presente invención en una composición elastomérica.

10 Debe apreciarse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son únicamente ejemplares y explicativas y pretenden proporcionar una explicación adicional de la presente invención, según se reivindica.

Descripción detallada de la presente invención

15 La presente invención se refiere a cargas modificadas, composiciones elastoméricas que contienen las cargas modificadas, artículos fabricados de o que contienen las cargas modificadas o composiciones elastoméricas u otras poliméricas, métodos para fabricar las mismas, y métodos para mejorar las propiedades elastoméricas, incluyendo, pero sin limitación, la histéresis y/o la resistencia a la abrasión.

20 En más detalle, la presente invención se refiere, en parte, a una carga modificada que es o incluye una carga que tiene adsorbido en la misma: (a) al menos un triazol, tal como 1,2,4 triazol; (b) al menos un pirazol; o cualesquiera combinaciones de los mismos. La carga modificada preferiblemente mejora la resistencia a la abrasión cuando está presente en una composición elastomérica en comparación con la misma carga que no está modificada (es decir, en comparación con una carga no tratada o no modificada). La composición elastomérica usada para confirmar este parámetro de prueba puede ser una de las composiciones elastoméricas usadas en los Ejemplos.

La presente invención también se refiere, en parte, a una carga modificada que es o incluye una carga que tiene adsorbido en la misma:

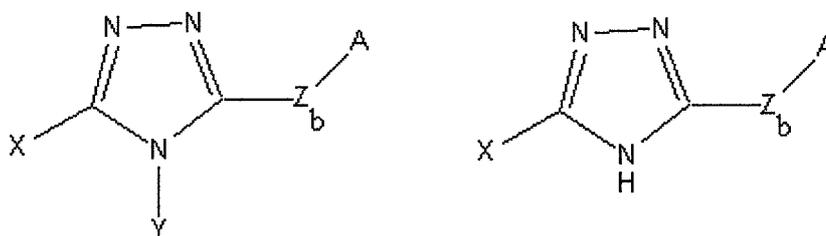
30 a) al menos un triazol, tal como al menos un 1,2,4 triazol, que tiene un sustituyente que contiene azufre o que contiene poli-azufre, en presencia o ausencia de cualquier otro grupo aromático; o

b) al menos un pirazol que tiene un sustituyente que contiene azufre en presencia o ausencia de cualquier otro grupo aromático, o cualesquiera combinaciones de

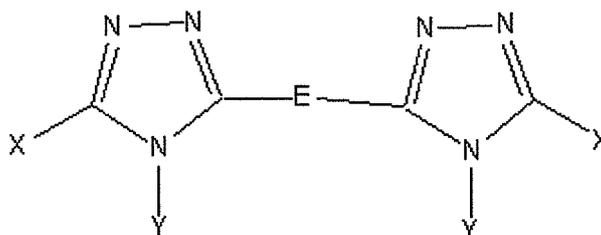
los mismos. De nuevo, preferiblemente, la carga modificada mejora la resistencia a la abrasión cuando está presente en una composición elastomérica en comparación con la carga que no está modificada. De nuevo, para confirmar esta propiedad de prueba, puede usarse una de las composiciones elastoméricas usadas en los Ejemplos.

Para los fines de la presente invención, la adsorción de (a) y/o (b) significa que el grupo químico adsorbido no está químicamente unido sobre la superficie de la carga y puede eliminarse de la superficie mediante una extracción por disolvente, tal como una extracción Soxhlet. Por ejemplo, un grupo químico que está adsorbido sobre la carga puede eliminarse mediante una extracción Soxhlet que puede tener lugar durante 16-18 horas en metanol o etanol, en la que la extracción elimina todo, o caso todo o sustancialmente todo, el grupo químico. La extracción puede repetirse una o más veces. Es posible que un residuo del grupo adsorbido pueda permanecer sobre la superficie de la carga. Para los fines de la presente invención, la extracción por disolvente, como se describe en este documento, puede eliminar al menos el 80% en peso del grupo químico adsorbido y, en general, al menos el 90% o al menos el 95% en peso del grupo químico adsorbido. Esta determinación puede hacerse mediante un análisis elemental de las muestras extraídas y no extraídas.

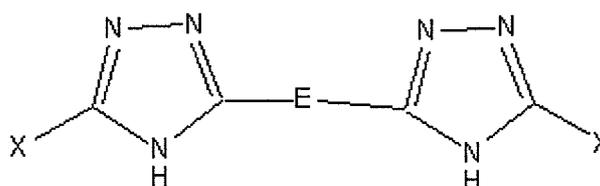
Para los fines de la presente invención, el triazol incluye un grupo químico que tiene un grupo que contiene triazol. El triazol puede ser un 1,2,4 triazol o un 1,2,3 triazol. El triazol puede ser un politriazol que contiene tiol o polisulfuro. Se prefieren grupos que contienen 1,2,4 triazol o 1,2,4 triazol como grupos químicos adsorbidos. Los ejemplos del triazol incluyen un triazol que tiene la fórmula (o tautómeros del mismo):



o un triazol (o tautómeros del mismo) que tiene la fórmula



o



en la que Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, alquileo C_1-C_4), en la que b es 0 ó 1;

- 5 X, que el mismo o diferente, es H, NH_2 , SH, $NHNH_2$, CHO, COOR, COOH, $CONR_2$, CN, CH_3 , OH, NDD' o CF_3 ;

Y es H o NH_2 ;

- A es un grupo funcional y puede ser o comprender S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de los grupos funcionales;
- 10

- donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alqueno, alquinilo; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;
- 15

k es un número entero de 1 a 8; y

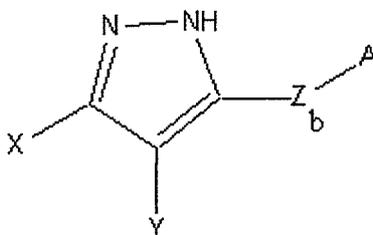
Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6, S_kR puede ser S_kH . Para S_kR , cuando R no es H, k es de 2 a 8, y cuando R es H, k es de 1 a 8;

- 20 E es un grupo que contiene polisulfuro, tal como S_w (donde w es de 2 a 8), SSO, SSO₂, SOSO₂, SO₂SO₂; y

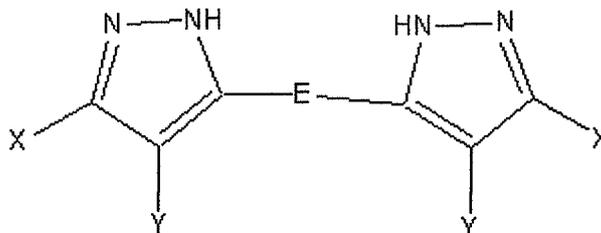
el triazol puede estar opcionalmente N-sustituido con un sustituyente NDD', donde D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

Ejemplos más específicos del triazol incluyen, pero sin limitación, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo; 1,2,4-triazol-3-tiol; disulfuro de
5 1,2,4-triazol-3-ilo; trisulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo; 4-amino-3-hidrazino-1,2,4-triazol-5-tiol, y similares.

Para los fines de la presente invención, el pirazol incluye un producto químico que tiene un grupo que contiene pirazol. El pirazol puede ser un polipirazol que contiene tior o polisulfuro. Los ejemplos del pirazol pueden incluir un pirazol que tiene la fórmula
10 (o tautómeros del mismo):



o un pirazol que tiene la fórmula (o tautómeros del mismo):



en la que Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un grupo alquileo C₁-C₄), en la que b
15 es 0 ó 1;

X e Y son independientemente H, NH₂, SH, NHNH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD' o CF₃, o Y puede ser R, donde cada uno de X e Y es igual o diferente;

A es un grupo funcional y puede ser o comprender S_kR, SSO₃H, SO₂NRR, SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido
20 con uno o más de los grupos funcionales;

- donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alquenoilo, alquinoilo; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos; k es un número entero de 1 a 8; y Q es (CH₂)_w, (CH₂)_x O(CH₂)_z, (CH₂)_x NR(CH₂)_z, o (CH₂)_x S(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6, S_kR puede ser S_kH. Para S_kR, cuando R no es H, k es de 2 a 8, y cuando R es H, k es de 1 a 8. E es un grupo que contiene polisulfuro, tal como S_w (donde w es de 2 a 8), SSO, SSO₂, SOSO₂ o SO₂SO₂, y
- 10 D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

Los ejemplos más específicos del pirazol incluyen, pero sin limitación, pirazol-3-tiol, pirazol-3-ilo disulfuro, y/o 3-metil-pirazol-5-tiol.

- Para cualquiera de las fórmulas expuestas en este documento, con respecto al sustituyente A, los ejemplos más específicos incluyen, pero sin limitación, SH; SSAr, donde Ar es un triazol o un pirazol, o SSAr, donde Ar es un heterociclo diferente.
- 15

- Como se ha indicado, los grupos químicos adsorbidos en la carga o la superficie de la carga para crear este tipo de la carga modificada pueden un grupo químico individual, o dos o más tipos diferentes de grupos químicos. Pueden estar presentes uno o más tipos diferentes de triazoles y/o pueden estar presentes uno o más tipos diferentes de pirazoles, o cualesquiera combinaciones, tales como uno o más triazoles, con uno o más pirazoles, y similares. Además, como una opción, también pueden estar presentes adicionalmente en la carga como un grupo químico adsorbido otros grupos químicos, distintos del triazol y/o pirazol.
- 20

- El grupo químico adsorbido puede estar totalmente o casi totalmente sobre el área superficial de la superficie expuesta de la carga para formar la carga modificada o puede ser una cantidad menor. Por ejemplo, el grupo químico adsorbido puede comprender al menos el 5% del área superficial de la superficie de la carga, al menos el 10%, al menos el 20%, al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 97%, al menos el 99%, o aproximadamente el 100%, o el 100% del área superficial sobre la superficie de la carga.
- 25
- 30

La cantidad del grupo o los grupos químicos adsorbidos puede ser cualquier cantidad en la carga. Por ejemplo, la cantidad total del grupo químico adsorbido puede ser de

aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 micromoles de grupos heterocíclicos/m² del área superficial de la carga, como se mide por la adsorción de nitrógeno (método BET), incluyendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 micromoles/m², de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 micromoles/m², o de
5 aproximadamente 3 a aproximadamente 5 micromoles/m².

La carga que recibe el grupo o los grupos químicos adsorbidos y/o el grupo químico adjunto, como se describe en este documento, puede ser cualquier carga convencional. La carga es una carga particulada. Por ejemplo, la carga puede ser uno o más tipos de negro de humo, uno o más tipos de cargas que contienen óxidos de
10 metal o metales (por ejemplo, un óxido o carga de o que contiene silicio, magnesio, calcio, titanio, vanadio, cobalto, níquel, zirconio, estaño, antimonio, cromo, neodimio, plomo, bario, cesio, y/o molibdeno), o uno o más tipos de cargas diferentes que contienen carbono, tales como un agregado multifase que comprende al menos una fase de carbono y al menos una fase de especie que contiene metal o una fase de
15 especie que contiene silicio (también conocido como negro de humo tratado con silicio). La carga puede ser negro de humo revestido con sílice, un negro de humo oxidado, un negro de humo sulfonado, o una carga que tiene fijado uno o más grupos químicos, tales como grupos orgánicos. Con respecto al negro de humo, el negro de humo puede ser un negro de humo del tipo ASTM, tal como un grupo de humo del tipo
20 ASTM-100 a ASTM-1000. La carga puede ser uno o más tipos de cargas de refuerzo, cargas para neumáticos, cargas para caucho, tales como negros de humo para neumáticos o negros de humo para caucho. Otros ejemplos de cargas incluyen carbonato de calcio, arcilla, talco, silicatos, y similares.

La carga puede ser cualquier carga que contenga carbono, tal como fibras, nanotubos,
25 grafenos, y similares.

La carga o agente de refuerzo, tal como negro de humo, puede ser cualquier negro de humo y/o sílice disponible en el mercado, tales como los que se proporcionan por Cabot Corporation, Degussa o Evonik Corporation, y similares. No se da importancia alguna al tipo de negro de humo, sílice, u otra carga que pueda usarse para formar la
30 carga o las cargas modificadas de la presente invención. Por lo tanto, las cargas, tales como negro de humo y/o sílice pueden tener cualquier propiedad física, analítica y/o morfológica. Los ejemplos de negros de humo adecuados incluyen los enumerados en este documento, así como negros de humo conductores y no conductores, negros de humo Cabot's Black Pearls®, negros de humo Cabot's Vulcan®, negros de humo
35 Cabot's Sterling®, negros de humo Cabot's Regal®, negros de humo Cabot's

Spheron®, negros de humo Cabot's Monarch®, negros de humo Cabot's Elftex®, negros de humo Cabot's Emperor®, negros de humo Cabot's IRX™, negros de humo Cabot's Mogul®, negros de humo Cabot's CRX™, negros de humo Cabot's CSX™, negros de humo Cabot's Ecoblack™, negro de humo Degussa's CK-3, negros de humo Degussa's Corax®, negros de humo Degussa's Durex®, negros de humo Degussa's Ecorax, negros de humo Degussa's Printex®, negros de humo Degussa's Purex®. Otros ejemplos incluyen negros de lámpara, negro de humo que tiene uno o más grupos químicos adjuntos, tales como un grupo orgánico, negros de humo tratados con silicio, negros de humo tratados con metal, negros de humo revestidos con sílice, negro de humo tratado químicamente (por ejemplo, tratado con tensioactivo), y cualquier calidad de negro de humo o sílice.

El negro de humo puede tener una o más de las siguientes propiedades. El área superficial de CTAB puede ser de 10 m²/g a 400 m²/g, tal como de 20 m²/g a 250 m²/g o de 50 m²/g a 150 m²/g. El índice de yodo puede ser de 10 m²/g a 1000 m²/g, de 20 m²/g a 400 m²/g, o de 20 a 300 m²/g o 50 m²/g y 150 m²/g. El DBPA puede ser de 20 ml/100 g a 300 ml/100 g, tal como de 30 ml/100 g a 200 ml/100 g o de 50 ml/100 g a 150 ml/100 g. Están disponibles en el mercado muchos materiales de partida de negro de humo adecuados. Los ejemplos representativos de negros de humo comerciales incluyen, negros de humo sólidos que se venden por las marcas comerciales Regal®, Sterling® y Vulcan® disponibles en Cabot Corporation (tal como Regal® 330, Regal® 300, Regal® 90, Regal® 85, Regal® 80, Sterling® SO, Sterling® SO-1, Sterling® V, Sterling® VH, Sterling® NS-1, Vulcan® 10H, Vulcan® 9, Vulcan® 7H, Vulcan® 6, Vulcan® 6LM, Vulcan® 3, Vulcan® M, Vulcan® 3H, Vulcan® P, Vulcan® K, Vulcan® J y Vulcan® XC72). Pueden usarse negros de humo disponibles de otros proveedores. El producto de carbono de partida puede ser una partícula de fase dual, que comprende una fase de carbono y una fase secundaria, por ejemplo, un óxido o carburo de metal.

La carga, tal como el negro de humo, puede tener una baja cantidad en PAH. El negro de humo puede formarse de manera que el negro de humo tenga una baja cantidad de PAH, o el negro de humo disponible en el mercado puede tratarse apropiadamente para retirar los PAH con el fin de formar negros de humo que tengan una baja cantidad de PAH. El negro de humo de la presente invención puede tener una baja cantidad de PAH con cualesquiera especificaciones ASTM de negro de humo convencionales, por ejemplo con respecto a la adsorción del yodo, DBPA, DBPA picado, CTAB, área superficial del nitrógeno, STSA, y/o fuerza cromática, y similares. El negro de humo

puede ser un negro de humo con especificación ASTM, tal como un negro de humo N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787 y/o N990, que tiene las propiedades de la especificación ASTM para el negro de humo de la serie N particular.

- 5 El negro de humo puede tener una STSA que varía de 20 m²/g a 150 m²/g o mayor. El negro de humo puede ser cualquier negro de humo de calidad ASTM que tenga una baja cantidad de PAH, tal como de un negro de humo N110 ASTM a un negro de humo N990 ASTM, y más preferiblemente un negro de humo de N110 a N500 ASTM. Puede formarse cualquier calidad comercial de negro de humo para que tenga una
- 10 baja cantidad de PAH y/o puede tratarse posteriormente para que tenga una baja cantidad de PAH en base a la presente invención.

Para los fines de la presente invención, una baja cantidad de PAH incluye o se define por un bajo PAH 22. Como se ha indicado anteriormente, un PAH 22 es una medición de los PAH como se expone en la figura 1 de la publicación de solicitud de patente de

15 Estados Unidos N° 2008/159947. Para los fines de la presente invención, una baja cantidad de PAH puede definirse por un bajo PAH 22. Los ejemplos cantidades adecuadas incluyen 500 ppm o menor, 400 ppm o menor, 300 ppm o menor, 200 ppm o menor, 150 ppm o menor, 125 ppm o menor, 100 ppm o menor, 75 ppm o menor, 50 ppm o menor, 25 ppm o menor, con respecto a la cantidad de PAH 22 presente en el

20 negro de humo. Los intervalos adecuados incluyen de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 500 ppm, de 5 ppm a 500 ppm, de 15 ppm a 500 ppm, de 5 ppm a 50 ppm, de 5 ppm a 100 ppm, de 1 ppm a 100 ppm, o de 1 ppm a 30 ppm, con respecto a la cantidad total de PAH 22 presente en el negro de humo. Para cualquiera de los intervalos o cantidades que se han proporcionado anteriormente, el límite

25 inferior puede ser 0,1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm o 15 ppm. Los intervalos pueden ser exactos o aproximados (por ejemplo, "aproximadamente 1 ppm" y similares). Los intervalos de ppm pueden aplicarse a todos o cualquier número de PAH (por ejemplo, todos los PAH o uno o más de los PAH). Para los fines de la presente invención, el PAH22 es una medición de los PAH identificados en la figura 1 de la

30 publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N° 2008/159947 excepto para Benzo(j)fluorantreno. Además, el PAH8 para los fines de la presente invención, es una medida de Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(e)pireno, Benzo(b)fluorantreno, Benzo(j)fluorantreno, Benzo(k)fluorantreno, criseno y Dibenzo(a,h)antraceno. BaP es una referencia a Benzo(a)pireno.

- 35 El negro de humo de la presente invención puede tener un contenido de PAH de

aproximadamente 0,15 a aproximadamente 2 microgramos/m², tal como de 0,2 a 1,5 microgramos/m², o de 0,3 a 1,25 microgramos/m², o de 0,4 a 1,0 microgramos/m², y similares.

5 En general, el negro de humo puede ser un negro de horno, negro de canal, negro de lámpara, negro térmico, negro de acetileno, negro de plasma, un producto de carbono que contiene especies que contienen silicio y/o especies que contienen metal, y similares. El negro de humo puede ser un negro de inactivación corta o de inactivación larga.

10 Para los fines de la presente invención, puede usarse un negro de humo de inactivación corta y puede considerarse un negro de humo formado por un proceso en el que el negro de humo, después de la formación a partir de pirolisis, se somete a una inactivación corta para detener las reacciones de formación del negro de humo. La inactivación corta es un parámetro del proceso de fabricación del negro de humo de horno que asegura el valor de la decoloración de tolueno CB (comprobado por ASTM 15 D1618) del 95%, o inferior. Los ejemplos de negros de humo de inactivación corta incluyen, pero sin limitación, negro de humo Vulcan® 7H, negro de humo Vulcan® J, negro de humo Vulcan® 10H, negro de humo Vulcan® 10, negro de humo Vulcan® K, negro de humo Vulcan® M, y negro de humo N-121. El negro de humo de inactivación corta puede ser un negro de humo de horno. El negro de humo de inactivación corta 20 puede ser un negro de humo de N110 a N787 ASTM. El negro de humo de inactivación corta puede tener cualquiera de los parámetros que se han descrito anteriormente con respecto al contenido de PAH, STSA, la relación I₂No (mg/g)/STSA (m²/g), DBP, y similares.

25 El negro de humo puede ser un negro de humo oxidado, tal como pre-oxidado usando un agente de oxidación. Los agentes de oxidación incluyen, pero sin limitación, aire, gas oxígeno, ozono, NO₂ (incluyendo mezclas de NO₂ y aire), peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno, persulfatos, incluyendo persulfato sódico, potásico o de amonio, hipohalitos, tales como hipocloritos, halitos, halatos o perhalatos sódicos (tales como clorito sódico, clorato sódico o perclorato sódico), ácidos de oxidación, 30 tales como un ácido nítrico, y oxidantes que contienen metales de transición, tales como sales permanganato, tetraóxido de osmio, óxidos de cromo, o nitrato cérico de amonio. Pueden usarse mezclas de oxidantes, particularmente mezclas de oxidantes gaseosos, tales como oxígeno y ozono. Además, también pueden usarse negros de humo preparados usando otros métodos de modificación de superficie para introducir 35 grupos iónicos o ionizables en una superficie de pigmento, tal como cloración y

sulfonación. Se conocen en la técnica procesos que pueden emplearse para generar negros de humo oxidados previamente y varios tipos de negro de humo oxidados están disponibles en el mercado.

Se proporcionan detalles con respecto a negros de humo tratados con silicio y métodos para su fabricación, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N° 5.830.930; 5.877.238; 6.028.137; y 6.323.273 B1, todas incorporadas en este documento por referencia en su totalidad.

Además, son adecuados como materiales de partida negros de humo revestidos con sílice. Dichos negros de humo se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 6.197.274 B1, que se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

El negro de humo tratado con silicio puede oxidarse con agentes de oxidación, tales como, por ejemplo, ácido nítrico y ozono, y/o puede combinarse con un agente de acoplamiento, como se ha descrito, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 6.323.273 B1.

Con respecto al óxido de metal, el óxido de metal puede ser alúmina, una carga que contiene aluminio, óxido de cinc, una carga que contiene óxido de cinc, una carga de sílice o que contiene sílice, tal como una sílice fumante o una sílice precipitada. La sílice puede ser sílice dispersable como se usa ese término en los elastómeros. Los ejemplos más específicos incluyen sílice Z1165, Rhodia (Rhone-Poulenc)'s Zeosil® HDS, Evonik Industries (Degussa)'s Ultrasil® 5000 GR y 7000 GR, y sílices PPG's Hi-Sil 223, Agilon 400 y Ciptane™. El óxido de metal, tal como sílice, puede tener un CTAB de 100 m²/g a 240 m²/g, y/o un BET de 100 a 240 m²/g; y/o un volumen de poro total de al menos 2,5 cm³/g y/o una adsorción de aceite de DOP de 150 ml/100 g a 400 ml/100 g.

Para los fines de la presente invención, la carga que contiene sílice incluye cualquier carga que contiene un contenido de sílice de al menos el 0,1% en peso, en base al porcentaje en peso de la carga. La carga que contiene sílice puede contener un porcentaje en peso de sílice de al menos 0,3% en peso, al menos el 0,5% en peso, al menos el 1% en peso, al menos el 5% en peso, al menos el 7,5% en peso, al menos el 10% en peso, al menos el 15% en peso, al menos el 17,5% en peso, al menos el 20% en peso, al menos el 25% en peso, al menos el 30% en peso, al menos el 35% en peso, al menos el 40% en peso, al menos el 50% en peso, al menos el 60% en peso, al menos el 70% en peso, al menos el 80% en peso, al menos el 90% en peso, o del

0,1% en peso al 100% en peso, del 2% en peso al 100% en peso, del 5% en peso al 99% en peso, del 10% en peso al 90% en peso, del 15% en peso al 90% en peso, del 15% en peso al 50% en peso, del 15% en peso al 35% en peso, o menor del o igual al 50% en peso, y cualquier otro porcentaje en peso, todos los porcentajes en peso en base al peso total de la carga que contiene sílice. La carga que contiene sílice puede ser o incluir sílice precipitada, sílice fumante, negro de humo revestido con sílice, y/o negro de humo tratado con silicio. Cualquiera de las cargas que contienen sílice puede funcionalizarse químicamente, tal como para tener grupos químicos adjuntos, tales como grupos orgánicos adjuntos. Puede usarse cualquier combinación de cargas que contienen sílice. Además, la carga o cargas que contienen sílice pueden usarse junto con, como una opción, cualquier carga que no contiene sílice, tal como negro de humo.

En el negro de humo tratado con silicio, una especie que contiene silicio, tal como un óxido o carburo de silicio, se distribuye a través de al menos una porción del agregado de negro de humo como una parte intrínseca del negro de humo. Los negros de humo convencionales existen en forma de agregados, consistiendo cada agregado en una sola fase, que es carbono. Esta fase puede existir en forma de un carbono de cristalito gráfico y/o amorfo, y normalmente es una mezcla de las dos formas. Los agregados de negro de humo pueden modificarse depositando especies que contienen silicio, tales como sílice, en al menos una porción de la superficie de los agregados de negro de humo. El resultado puede describirse como negros de humo revestidos con silicio.

Los materiales descritos en este documento como negros de humo tratados con silicio no son agregados de negro de humo que se han revestido, o de otro modo, modificado, sino que realmente representan un tipo diferente de agregado que tiene dos fases. Una fase es carbono, que estará aún presente como carbono cristalito gráfico y/o amorfo, mientras que la segunda fase es sílice (y posiblemente otras especies que contienen silicio). Por lo tanto, la fase de especies que contienen silicio del negro de humo tratado con silicio es una parte intrínseca del agregado; se distribuye a lo largo de al menos una porción del agregado. Una diversidad de negros de humo tratados con silicio está disponible en Cabot Corporation con el nombre Ecoblack™ CRX2125 y CRX4210. Se apreciará que los agregados multifase son bastante diferentes de los negros de humo revestidos con sílice que se han mencionado anteriormente, que consisten en agregados de negro de humo de una sola fase formados previamente que tienen especies que contienen silicio depositadas sobre su superficie. Dichos negros de humo pueden tratarse superficialmente con el fin

de poner una funcionalidad de sílice sobre la superficie del agregado de negro de humo como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 6.929.783.

El negro de humo tratado con silicio puede incluir regiones que contienen silicio principalmente en la superficie del agregado del negro de humo, pero aún ser parte del negro de humo y/o el negro de humo tratado con silicio puede incluir regiones que contienen silicio distribuidas a lo largo del agregado de negro de humo. El negro de humo tratado con silicio puede oxidarse. El negro de humo tratado con silicio puede contener de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 50% en peso de silicio, en base al peso del negro de humo tratado con silicio. Estas cantidades pueden ser de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 25% en peso, o de aproximadamente el 2% en peso a aproximadamente el 15% en peso de silicio, todas en base al peso del negro de humo tratado con silicio.

Con respecto al proceso para formar la carga modificada que tiene uno o más grupos químicos adsorbidos, puede usarse cualquier técnica de adsorción convencional. Por ejemplo, el grupo químico que se desea que esté en la carga o sobre la superficie de la carga para formar esta versión de la carga modificada puede disolverse en un disolvente adecuado y aplicarse a la superficie de la carga, en la que después el disolvente se puede eliminar, tal como por técnicas de evaporación. Como alternativa, la química que se adsorberá sobre la superficie de la carga para formar la carga modificada puede fundirse. Puede usarse cualquier forma de poner en contacto la carga con la química que se adsorberá sobre la superficie de la carga, tal como técnicas de recubrimiento por pulverización, y similares. La solución química que se adsorberá en el carga puede mezclarse en una peletizadora de púas y después el disolvente puede evaporarse.

Como una opción, la carga modificada que tiene el grupo químico adsorbido, como se menciona en este documento, también puede incluir opcionalmente la función de uno o más grupos químicos.

Para los fines de la presente invención, la unión de uno o más grupos químicos significa que el grupo químico no se adsorbe sobre la superficie de la carga y no puede eliminarse o eliminarse sustancialmente por el proceso de extracción que se ha descrito anteriormente con el fin eliminar un producto químico adsorbido. La unión de al menos un grupo químico generalmente es mediante una unión química, tal como por un enlace covalente.

El grupo químico puede ser al menos un grupo orgánico. El grupo orgánico puede

incluir o ser un grupo alquilo y/o un grupo aromático. Los ejemplos más específicos incluyen un grupo alquilo C₁₋₂₀ o un grupo aromático C₆₋₁₈, tal como un grupo alquilo C_{1-C₁₂} o uno o más grupos aromáticos C_{6-C₁₂}. Los ejemplos de los grupos adjuntos pueden incluir un grupo alquilo o aromático que tiene uno o más grupos funcionales que pueden ser el iguales como el sustituyente A descrito en este documento. El grupo alquilo y/o el grupo aromático puede unirse directamente a la carga.

Un método para unir uno o más grupos químicos sobre la carga para formar este tipo de carga modificada puede incluir cualquier mecanismo de unión conocido para unir grupos químicos a partículas de cargas, incluyendo reacciones de diazonio.

La carga modificada que tiene grupos químicos adjuntos puede prepararse usando y adaptando los métodos descritos en las patentes de Estados Unidos N° 5.554.739; 5.707.432; 5.837.045; 5.851.280; 5.885.335; 5.895.522; 5.900.029; 5.922.118; 6.042.643; 6.398.858; 7.175.946; 6.471.763; 6.780.389; 7.217.405; 5.859.120; y 6.290.767; las publicaciones de solicitud de patente de Estados Unidos N° 2003-0129529 A1; 2002-0020318; 2002-0011185 A1; y 2006-0084751 A1, y la publicación PCT N° WO 99/23174, que se incorporan en su totalidad en este documento por referencia. Estas referencias describen, en parte, el uso de química de diazonio para unir grupos funcionales a pigmentos. Sólo a modo de ejemplo, estos procesos se han adaptado y usado para formar las cargas modificadas de la presente invención (que tienen grupos químicos adjuntos).

Puede usarse una versión amino de un triazol, pirazol y/o imidazol (ejemplos proporcionados en la sección de Ejemplos de esta solicitud), y después, usando la reacción de diazonio, por ejemplo, descrita en las patentes anteriores, puede unirse sobre la carga para formar esta versión de la carga modificada que tiene un grupo químico adjunto, tal como un grupo orgánico, y tal como unido a al menos un grupo triazol, un grupo pirazol y/o un grupo imidazol. El grupo triazol, pirazol y/o imidazol adjunto se ilustra adicionalmente a continuación para obtener otra versión de una carga modificada, y también será aplicable aquí.

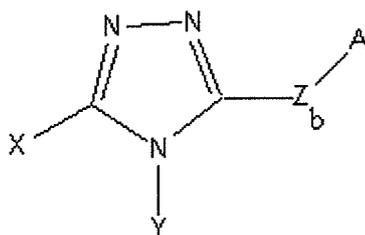
La carga modificada (con grupos químicos adjuntos) puede prepararse usando cualquier método conocido por lo expertos en la técnica para la unión de grupos químicos. Por ejemplo, las cargas modificadas pueden prepararse usando los métodos descritos en las patentes/publicaciones que se han mencionado anteriormente. Otros métodos para preparar las cargas modificadas incluyen hacer reaccionar una carga que tiene grupos funcionales con un reactivo que comprende el grupo orgánico, tal

como se describe en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 6.723.783, que se incorpora en su totalidad por referencia en este documento. Dichas cargas funciones pueden prepararse usando los métodos descritos en las referencias que se han incorporado anteriormente. Además, también pueden prepararse cargas modificadas que contienen grupos funcionales adjuntos mediante los métodos descritos en las patentes de Estados Unidos N° 6.831.194 y 6.660.075, las publicaciones de patente de Estados Unidos N° 2003-0101901 y 2001-0036994, la patente Canadiense N° 2.351.162, la patente Europea N° 1 394 221, y la publicación PCT N° WO 04/63289, así como en N. Tsubokawa, Polym. Sci., 17, 417, 1992, cada una de las cuales también se incorpora en su totalidad por referencia en este documento.

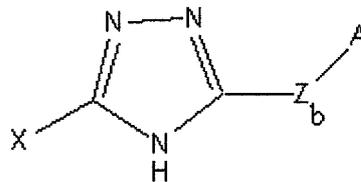
La cantidad de grupos adjuntos puede variar, dependiendo del uso deseado de la carga modificada y el tipo de grupo adjunto. Por ejemplo, la cantidad total del grupo orgánico adjunto puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6,0 micromoles de grupos/m² de área superficial de la carga, según se midió por la adsorción de nitrógeno (método BET), incluyendo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 micromoles/m², de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0 micromoles/m², o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2,0 micromoles/m².

Los ejemplos de los grupos triazol, pirazol y/o imidazol son los mismos que para los grupos químicos adsorbidos que se han descrito anteriormente, excepto que estos grupos están unidos, por ejemplo, por medio de un enlace químico a la carga. A continuación, se exponen los ejemplos de los grupos químicos adjuntos.

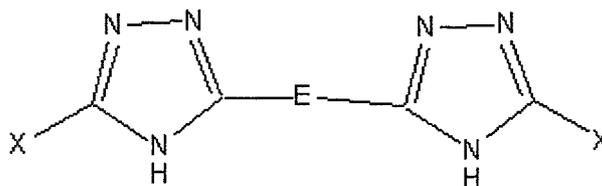
Para los fines de la presente invención, el triazol incluye un grupo químico que tiene un grupo que contiene triazol. El triazol puede ser un 1,2,4 triazol o un 1,2,3 triazol. El triazol puede ser un politriazol que contiene tiol o polisulfuro. Se prefieren 1,2,4 triazol o grupos que contienen 1,2,4 triazol como grupos químicos de triazol adsorbido y/o unidos en vista de las propiedades conseguidas, especialmente en los compuestos elastoméricos. Con respecto al triazol adjunto, los ejemplos incluyen, pero sin limitación, lo siguiente:



o



o



o tautómeros de los mismos,

en las que los sustituyentes son los mismos que se ha indicado anteriormente, excepto que X (o uno de X) es o incluye un enlace para la carga que se unirá.

5 En las fórmulas de triazol,

Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C_1-C_4), donde b es 0 ó 1;

al menos un X comprende un enlace a la carga, y cualquier X restante comprende un enlace a la carga o un grupo funcional, tal como los diversos sustituyentes A y/o R descritos en este documento;

10 A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de los grupos funcionales;

15 donde R y R', que son iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alquenilo, alquinilo; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;

k es un número entero de 1 a 8 cuando R es H y, otro modo, k es 2 a 8;

20 Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 a 6, z es 1 a 6, y w es de 2 a 6;

E un radical que contiene polisulfuro; y

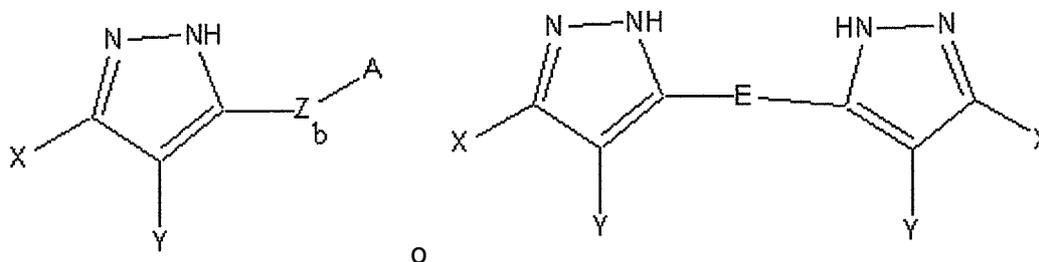
el triazol puede estar opcionalmente N-sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 ; y

Y es H, alquilo, arilo o NH_2 .

En ejemplos específicos, el grupo unido a la carga puede ser o incluir un grupo mercapto-triazolilo, por ejemplo, un grupo 5-mercapto-1,2,4-triazol-3-ilo, y/o un grupo disulfuro triazol, y/o un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo. El grupo unido a la carga puede ser o incluir un grupo 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol-5-ilo y/o un grupo de disulfuro tiadiazol. Los grupos oxadiazol sustituidos o sin sustituir, así como otros grupos azol sustituidos o sin sustituir, por ejemplo, diazol, pueden fijarse, por ejemplo, directamente, a la carga.

Para los fines de la presente invención, el pirazol adjunto es o incluye una química que tiene un grupo que contiene pirazol. El pirazol puede ser un polipirazol que contiene tiol o polisulfuro. Con respecto al pirazol, los ejemplos incluyen, pero sin limitación, lo siguiente:



o tautómeros de los mismos,

donde los sustituyentes son los mismos que se ha indicado anteriormente, excepto que X (o uno de X) es o incluye un enlace para la carga que se unirá.

En las fórmulas de pirazol,

Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C_1-C_4), donde b es 0 ó 1;

al menos uno de X o Y comprende un enlace a la carga, y cualquier otro X o Y, que es el mismo o diferente, comprende un enlace o un grupo funcional, tal como los diversos sustituyentes A y/o R descritos en este documento;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de los grupos funcionales;

donde R y R', que son iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alqueno, alquinilo; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido;

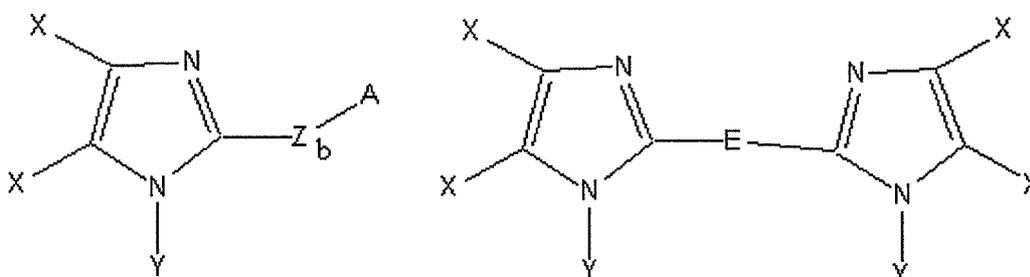
arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;

k es un número entero de 1 a 8 cuando R es H y, otro modo, k es 2 a 8;

Q es $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x \text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x \text{NR}(\text{CH}_2)_z$ o $(\text{CH}_2)_x \text{S}(\text{CH}_2)_z$, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6; y

- 5 E es un grupo que contiene polisulfuro.

Para los fines de la presente invención, el imidazol adjunto es o incluye un producto químico que tiene un grupo que contiene imidazol. El imidazol puede ser un poliimidazol que contiene tior o polisulfuro. Con respecto al imidazol, los ejemplos incluyen, pero sin limitación, lo siguiente:



10

o

o tautómeros del mismo,

donde los sustituyentes son los mismos que se ha indicado anteriormente, excepto que X (o uno de X) es o incluye un enlace para la carga que se unirá.

En las fórmulas de imidazol,

- 15 Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$), donde b es 0 ó 1;

cada X comprende un enlace a la carga, H, alquilo (los ejemplos proporcionados en otras partes se aplican aquí), arilo (los ejemplos proporcionados en otras partes se aplican aquí), o NH_2 , con la condición de que al menos un X comprenda un enlace;

Y es H o NH_2 ;

- 20 A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , $\text{SO}_2\text{NRR}'$, SO_2SR , SNRR' , SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de dichos grupos funcionales;

donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alqueno, alquino; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;

5 k es un número entero de 1 a 8;

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6; y

E es un grupo que contiene polisulfuro.

El grupo orgánico adjunto puede ser o comprender un grupo alquilo o un grupo
10 aromático que tiene al menos un grupo funcional que es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal carboxilato, halógeno, CN, NR₂, SO₃H, una sal sulfonato, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, una sal fosfonato, una sal fosfato N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, una sal SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO₂R, donde R y R', que
15 son iguales o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo ramificado o no ramificado C₁-C₁₀₀ sustituido o sin sustituir, saturado o insaturado, y k es un número entero que varía de 1-8, y X⁻ es un haluro o un anión obtenido a partir de un ácido mineral u orgánico, Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde w es un número entero de 2 a 6 y x y z son independientemente
20 números enteros de 1 a 6.

El grupo orgánico adjunto puede ser o comprender un grupo aromático que tiene una fórmula AyAr-, en la que Ar es un radical aromático y A es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal carboxilato, halógeno, CN, NR₂, SO₃H, una sal sulfonato, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, una sal fosfonato, una sal fosfato N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, una sal SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO₂R, donde R y R', que
25 son iguales o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo ramificado o no ramificado C₁-C₁₀₀ sustituido o sin sustituir, saturado o insaturado, y k es un número entero que varía de 1-8, y X⁻ es un haluro o un anión obtenido a partir de un ácido mineral u orgánico, Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde w es un número entero de 2 a 6 y x y z son independientemente
30 números enteros de 1 a 6, e y es un número entero de 1 al número total de radicales -CH en el radical aromático.

Ar puede ser o comprender un grupo triazol, Ar puede ser o comprender un grupo pirazol, o Ar puede ser o comprender un grupo imidazol.

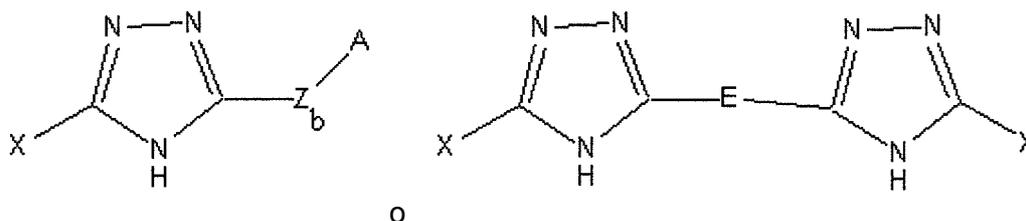
El grupo orgánico adjunto puede ser o comprender al menos un grupo aminometilfenilo y/o carboxifenilo.

- 5 El grupo orgánico adjunto puede ser o comprender $X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$, en el que al menos un X es un enlace a la carga y el otro X es un enlace a la carga o un grupo funcional, tal como el sustituyente A descrito en este documento.

El grupo orgánico adjunto puede ser o comprender al menos un sulfuro o polisulfuro aromático.

- 10 Como una opción, pueden unirse uno o más grupos químicos adicionales pero diferentes sobre la carga, tales como uno o más grupos químicos adicionales que son diferentes de un triazol adjunto, un pirazol adjunto y/o un imidazol adjunto. El grupo químico adjunto puede ser cualquier de los grupos químicos adjuntos que se han descrito antes y/o en las patentes que se han mencionado anteriormente, tal como un
- 15 grupo alquilo adjunto y/o un grupo aromático adjunto, por ejemplo, amino metil fenilo, carboxi fenilo, o fenil disulfuro fenilo ($C_6H_5-S-S-C_6H_4$).

- Para los fines de la presente invención, una versión adicional de las cargas modificadas de la presente invención es en la que la carga modificada comprende una carga que tiene unido al menos un triazol, tal como al menos 1,2,4 triazol, tal como al
- 20 menos 1,2,4 triazol que tiene un sustituyente que contiene azufre, por ejemplo, en presencia o ausencia de cualquier otro grupo aromático. La carga modificada que tiene el grupo químico adjunto, tal como el al menos un triazol, puede mejorar la histéresis cuando está presente en una composición elastomérica, en comparación con la misma carga que no está modificada. De nuevo, las formulaciones elastoméricas expuestas
- 25 en los Ejemplos pueden usarse para confirmar esta propiedad de prueba. Una carga modificada adicional de la presente invención es o comprende una carga que tiene unida en la misma un triazol que comprende:



o tautómeros del mismo, en las que

en las que Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C_1-C_4), donde b es 0 ó 1;

al menos un X comprende un enlace a la carga y cualquier X restante comprende un
5 enlace a la carga o un grupo funcional, tal como los diversos sustituyentes A o R descritos en este documento;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ ,
10 CO_2NQ , S -(1,4-piperazinadiil)- SR , 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de los grupos funcionales;

donde R y R' , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo C_1-C_2
ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alqueno, alquinilo; arilo sin
sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o
sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;

15 k es un número entero de 1 a 8;

Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es de 1 a 6,
20 z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6;

E un radical que contiene polisulfuro; y

el triazol puede estar opcionalmente N -sustituido con un sustituyente NDD' , donde D y
20 D' , que son iguales o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 .

Esta versión de la carga modificada puede ser e con o sin ningún grupo químico
adsorbido.

A lo largo de la presente solicitud, con respecto a los grupos químicos adjuntos sobre
la carga, el grupo químico está unido a través de al menos un enlace del grupo
25 químico a la carga. En la presente solicitud, el sustituyente X puede representar o
comprender un enlace. Se entenderá para los fines de la presente invención que el
sustituyente X puede incluir un enlace, así como otros sustituyentes o elementos, por
ejemplo, con el fin de conseguir el enlace a la carga. Por ejemplo, X puede ser o
consistir en un enlace. En la alternativa, X puede comprender un enlace. Por ejemplo,
30 X puede ser un enlace que incluye un grupo enlazador. El grupo enlazador puede ser

un grupo enlazador silano u obtenido a partir de un agente de acoplamiento silano. El grupo enlazador puede ser o incluir un grupo que contiene Si, un grupo que contiene Ti, un grupo que contiene Cr, y/o un grupo que contiene Zr, u otros grupos enlazadores adecuados que promueven la unión de un grupo químico sobre una carga, tal como una carga de óxido de metal, por ejemplo, sílice. Los ejemplos de dichos enlazadores que pueden adoptarse para los fines de la presente invención, incluyen los expuestos en las patentes de Estados Unidos N° 3.947.436; 5.159.009; y 5.116.886, todas incorporadas en su totalidad por referencia en este documento.

En la presente invención, para las diversas versiones (grupos adsorbidos y/o unidos) de la carga modificada de la presente invención, la preparación de la carga modificada puede tener lugar y ocurrirá antes de que la carga se introduzca con otros ingredientes, tales como los ingredientes para formar una composición elastomérica, tales como al menos un elastómero. Dicho de otro modo, el uno o más grupos químicos usados en la presente invención se adsorben previamente y/o se unen previamente a la carga o las cargas antes de la mezcla o la preparación del compuesto o, de otro modo, poniendo en contacto al menos un elastómero o al menos un polímero y/o otros componentes de una formulación. Los presente inventores han descubierto que diversas propiedades conseguidas por la presente solicitud, concretamente la histéresis y/o la resistencia a la abrasión pueden disminuirse o no conseguirse del todo cuando se intenta la modificación de la carga en presencia de otros ingredientes (por ejemplo, *in situ*), tal como intentar preparar el compuesto con al menos un elastómero y/o al menos un polímero.

Para los fines de la presente invención, puede usarse cualquier combinación de cargas modificadas de la presente invención. Por ejemplo, como se describe en este documento, se han descrito diversas versiones de la carga modificada. Por ejemplo, una versión de la carga modificada de la presente invención es una carga que tiene grupos adsorbidos y, opcionalmente, con grupos químicos adjuntos. Otra versión de la presente invención implica una carga que tiene grupos químicos adjuntos sin ningún grupo adsorbido. Por lo tanto, como una opción, una formación, tal como una formulación elastomérica, puede comprender una combinación de diversas cargas modificadas de la presente invención, por ejemplo, puede usarse alguna carga modificada que tiene uno o más grupos químicos adsorbidos junto con uno o más cargas modificadas diferente que tienen grupos químicos adjuntos. Por lo tanto, puede usarse cualquier combinación de las cargas modificadas en las formulaciones, tales como formulaciones elastoméricas o poliméricas.

Para los fines de la presente invención, cuando la carga modificada tiene un grupo químico adsorbido y un grupo químico adjunto, la colocación del grupo químico adsorbido sobre la carga puede darse antes, durante, y/o después de la unión del grupo químico, o en cualquier secuencia cuando más de un grupo adsorbido y/o más
5 de un grupo adjunto está presente en la carga.

La presente invención también se refiere a composiciones elastoméricas o compuestos elastoméricos, también considerados composiciones y compuestos de caucho. La composición elastomérica contiene al menos un elastómero y al menos una carga modificada de la presente invención y, opcionalmente, uno o más
10 componentes convencionales usados en las formulaciones elastoméricas. Puede usarse más de un tipo de carga modificada.

Los elastómeros ejemplares incluyen, pero sin limitación, cauchos, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros) de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dialquil-1,3-butadieno, donde el alquilo puede ser metilo,
15 etilo, propilo, etc., acrilonitrilo, etileno, propileno y similares. El elastómero puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g), que se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC), que varía de aproximadamente -120 °C a aproximadamente 0 °C. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, SBR en solución, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho natural y sus derivados, tales como caucho clorado, polibutadieno,
20 poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno) y los derivados extendidos del petróleo de cualquiera de ellos. También pueden usarse mezclas de cualquiera de los anteriores. Los cauchos sintéticos adecuados particulares incluyen: copolímeros de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de estireno y de aproximadamente 90 a aproximadamente 30 por ciento en peso de butadieno, tal
25 como un copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados, tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, y similares, y copolímeros de dichos dienos
30 conjugados con un monómero que contiene un grupo etilénico copolimerizable con el mismo, tal como estireno, metil estireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos alil-sustituidos, vinil cetona, metil isopropenil cetona, metil vinil éter, ácidos alifáticos carboxílicos y los ésteres y amidas de los mismos, tales como ácido acrílico y amida del ácido
35 dialquilacrílico. También son adecuados para su uso en este documento los

5 copolímeros de etileno y otras alfa olefinas superiores, tales como propileno, 1-buteno y 1-penteno. Como se indicará adicionalmente a continuación, las composiciones de caucho pueden contener, además del elastómero y la carga y un agente de acoplamiento, diversos auxiliares de procesamiento, extensores de petróleo, antidegradantes, y/o otros aditivos.

10 Como una opción, un látex de alimentación continua y una carga, tal como una suspensión de negro de humo, pueden introducirse y agitarse en un depósito de coagulación. Esto se conoce también como una técnica de "mezcla húmeda". La suspensión de látex y la carga puede mezclarse y coagularse en el depósito de coagulación en perlas pequeñas, denominadas "grumo húmedo". Los diversos procesos y técnicas descritas en las patentes de Estados Unidos N° 4.029.633; 3.048.559; 6.048.923; 6.929.783; 6.908.961; 4.271.213; 5.753.742; y 6.521.691 pueden usarse para esta combinación de carga con elastómero y coagulación del látex. Cada una de estas patentes se incorpora en su totalidad por referencia en este documento. Este tipo de formulación elastomérica puede usarse con las cargas 15 modificadas de la presente invención usando las diversas técnicas, formulaciones y otros parámetros descritos en estas patentes y procesos, excepto que se usan las cargas modificadas de la presente invención.

20 Las redes de caucho natural ejemplares incluyen, pero sin limitación, látex de campo, concentrado de látex (producido, por ejemplo, por evaporación, centrifugación o cremado), suero de látex (por ejemplo, el sobrenadante restante después de la producción del concentrado de látex por centrifugación) y las mezclas de cualesquiera dos o más de estos en cualquier proporción. El látex debe ser apropiado para el proceso de la mezcla madre mojada y el fin o aplicación pretendida del producto final de goma. El látex se proporciona típicamente en un líquido vehículo acuoso. La 25 selección de un látex adecuado o mezcla de estructuras será dentro de la capacidad de los expertos en la técnica dado el beneficio de la presente divulgación y el conocimiento de los criterios de selección ya reconocidos en general en la industria.

30 Pueden prepararse compuestos elastoméricos con una carga de la carga de al menos aproximadamente 40 phr, al menos aproximadamente 50 phr, al menos aproximadamente 55 phr, al menos aproximadamente 60 phr, al menos aproximadamente 65 phr, o al menos aproximadamente 70 phr de negro de humo, por ejemplo, de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 phr, de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 phr, de aproximadamente 55 a aproximadamente 80 phr, de 60 a aproximadamente 85 phr, de 65 a aproximadamente 90 phr, de 70 a 35 a

aproximadamente 90 phr, de 40 a aproximadamente 60 phr, entre 50 y aproximadamente 65 phr, de 55 a aproximadamente 80 phr, de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 phr, de aproximadamente 65 a aproximadamente 80 phr, o de aproximadamente 70 a aproximadamente 80 phr.

- 5 Pueden usarse uno o más agentes de acoplamiento en la presente invención. El agente de acoplamiento puede ser o incluir uno o más agentes de acoplamiento de silano, uno o más agentes de acoplamiento de zirconato, uno o más agentes de acoplamiento de titanato, uno o más agentes de acoplamiento nitro, o cualquier combinación de los mismos. El agente de acoplamiento puede ser o incluir bis(3-
- 10 trietoxisililpropil)tetrasulfano (por ejemplo, Si 69 de Evonik Industries, Struktol SCA98 de Struktol Company), bis(3-trietoxisililpropil)disulfano (por ejemplo, Si 75 y Si 266 de Evonik Industries, Struktol SCA985 de Struktol Company), 3-tiocianatopropil-trietoxi silano (por ejemplo, Si 264 de Evonik Industries), gamma-mercaptopropil-trimetoxi silano (por ejemplo, VP Si 163 de Evonik Industries, Struktol SCA989 de Struktol
- 15 Company), gamma-mercaptopropil-trietoxi silano (por ejemplo, VP Si 263 de Evonik Industries), dineoalcanolatodi(3-mercapto) propionato de zirconio-O,N,N'-bis(2-metil-2-nitropropil)-1,6-diaminohexano, un agente de acoplamiento de NXT silano (un tiocarboxilato funcional silano: 3-Octanoiltio-1-propiltriethoxisilano) de Momentive Performance Materials, Wilton, CT, y/o agentes de acoplamiento que son
- 20 químicamente similares o que tienen uno o más de los mismos grupos químicos. Los ejemplos específicos adicionales de agentes de acoplamiento, por los nombres comerciales, incluyen, pero sin limitación, VP Si 363 de Evonik Industries. El agente de acoplamiento puede estar presente en cualquier cantidad en el compuesto elastomérico. Por ejemplo, el agente de acoplamiento puede estar presente en el
- 25 compuesto elastomérico en una cantidad de al menos 0,2 partes por cien partes de carga, tal como sílice (en masa), de aproximadamente 0,2 a 60 partes por cien de carga, tal como sílice, de aproximadamente 1 a 30 partes por ciento de carga, tal como sílice, de aproximadamente 2 a 15 partes por ciento de carga, tal como sílice, o de aproximadamente 5 a 10 partes por cien de carga, tal como sílice.
- 30 Pueden usarse uno o más antioxidantes en cualquiera de los procesos de la presente invención. El antioxidante (un ejemplo de un inhibidor de la degradación) puede ser un antioxidante de tipo amina, un antioxidante de tipo fenol, un antioxidante de tipo imidazol, una sal metálica de carbamato, para-fenilen diamina(s) y/o dihidrotrimetilquinolina(s), antioxidante de quinina polimerizada, y/o cera y/o otros
- 35 antioxidantes usados en las formulaciones elastoméricas. Los ejemplos específicos

incluyen, pero sin limitación, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6-PPD, por ejemplo, ANTIGENE 6C, disponible en Sumitomo Chemical Co., Ltd. y NOCLAC 6C, disponible en Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C de Seiko Chemical Co., Ltd., 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina polimerizada, Agerite Resin D, 5 disponible en R. T. Vanderbilt, butilhidroxitolueno (BHT), y butilhidroxianisol (BHA), y similares. Otros antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilenodiamina y otros, tales como, por ejemplo, los desvelados en The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346, que se incorpora en su totalidad por referencia en este documento. Un antioxidante y un antiozonato son inhibidores de la 10 degradación colectivamente. Estos inhibidores de la degradación incluyen de forma ilustrativa una funcionalidad química, tal como una amina, un fenol, un imidazol, una cera, una sal metálica de un imidazol, y combinaciones de los mismos. Los inhibidores de la degradación específicos operativos en este documento incluyen a modo ilustrativo N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p- 15 fenilenodiamina, 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, difenilamina octilada, 4,4'-bis(a,a'-dimetilbencil)difenilamina, 4,4'-dicumil-difenilamina, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilenobis(4-metil-6-metilciclohexilfenol), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), tris(fenil nonilado)fosfito, tris- 20 (2,4-di-t-butilfenil)fosfito, 2-mercaptobencimidazol, y cinc 2-mercaptobencimidazol. Un ejemplo incluye al menos una amina y un imidazol. Opcionalmente, puede usarse una quinolina polimerizada. Las cantidades relativas de antioxidantes pueden incluir de 0,5 a 3 partes de amina, de 0,5 a 2,5 partes de imidazol, y de 0,5 a 1,5 partes de quinolina polimerizada opcional. La amina que inhibe la degradación puede ser 4,4'-bis(alfa- 25 dimetilbencil)difenilamina, el imidazol puede ser cinc 2-mercaptotoluimidazol y la quinolina polimerizada puede ser 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada. En general, los inhibidores de degradación (por ejemplo, el antioxidante, o los antioxidantes) están presentes típicamente de 0,1 a 20 partes en peso por 100 partes en peso del sistema polimérico o de caucho (phr). Las cantidades típicas de 30 antioxidantes pueden comprender, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 phr.

La composición de caucho puede ser para un neumático o partes de un neumático y puede utilizar una carga hidrófila. La carga hidrófila puede tener un grupo orgánico unido a la carga y el grupo orgánico es o incluye un grupo azol sustituido o sin 35 sustituir. El grupo puede ser un triazol, por ejemplo, un mercapto-triazol y/o un disulfuro de triazol. El grupo puede ser un tiadiazol, por ejemplo, un tiadiazol tiol-

sustituido.

La carga modificada puede combinarse con ingredientes y aditivos de compuestos del neumático convencionales, tales como cauchos, auxiliares de procesamiento, aceleradores, materiales de reticulación y maduración, antioxidantes, antiozonantes, 5 cargas, reinas, etc. para fabricar los compuestos de los neumáticos. Los auxiliares de procesamiento incluyen, pero sin limitación, adhesivos, pegamentos, prolongadores, acondicionadores químicos, agentes de homogeneización, y plastificantes, tales como mercaptanos, aceite sintético, petróleo y aceites vegetales, resinas, rosinas, y similares. Los aceleradores incluyen aminas, guanidinas, tioureas, tiurams, 10 sulfenamidas, tiocarbamatos, xantatos, benzotiazoles y similares. Los agentes de reticulación y maduración incluyen peróxidos, azufre, donantes de azufre, aceleradores, óxido de cinc y ácidos grasos. Las cargas incluyen arcilla, bentonita, dióxido de titanio, talco, sulfato cálcico, sílice, silicatos y mezclas de los mismos.

Puede usarse cualquier procedimiento de mezcla convencional para combinar la carga 15 modificada de la presente invención con otros componentes de un compuesto elastomérico. Se describen procedimientos típicos usados para la preparación de compuestos de caucho en Maurice Morton, RUBBER TECHNOLOGY 3ª Edición, Van Norstry Reinhold Company, Nueva York 1987, y 2ª Edición, Van Nordstry Reinhold Company, Nueva York 1973. La mezcla de componentes que incluyen el producto de 20 negro de humo modificado de la presente invención y un elastómero preferiblemente se mezcla termomecánicamente a una temperatura entre 120 °C y 180 °C.

Por ejemplo, los compuestos elastoméricos de la presente invención pueden obtenerse mediante técnicas adecuadas que emplean, por ejemplo, la mezcla en una sola etapa o el múltiples etapas en una mezcladora interna, tal como una Banbury, 25 mezcladoras Intermesh, una extrusora, en un molino o utilizando otro equipo adecuado, para producir una mezcla homogénea. Las implementaciones específicas usan técnicas tales como las descritas en la patente de Estados Unidos N° 5.559.169, publicada el 24 de septiembre de 1996, que se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

30 La curación puede realizarse mediante técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, las cargas modificadas de la presente invención pueden usarse en composiciones de caucho que se curan con azufre, con peróxido, y así sucesivamente.

La carga o cargas modificadas de la presente invención pueden mejorar una o más propiedades elastoméricas, tales como la histéresis y/o la resistencia a la abrasión. La

mejora en la histéresis puede medirse midiendo las propiedades tan/delta.

El índice de abrasión es la proporción de la tasa de abrasión de una composición de control interno dividida por la tasa de abrasión de una composición de caucho preparada con una carga modificada de la presente invención. Por motivos de simplicidad, se usan los valores del índice de abrasión relativa en los ejemplos que se muestran a continuación. El índice de abrasión relativa se define como la proporción del índice de abrasión de las composiciones de caucho con la carga modificada de la presente invención dividida por el índice de abrasión de las composiciones de caucho con carga no tratada. En los ejemplos en los que las cargas modificadas de la presente invención se usan junto con otros tratamientos, el índice de abrasión relativa se define como la proporción del índice de abrasión de las composiciones de caucho con carga modificada de la presente invención usadas junto con un segundo tratamiento dividido por el índice de abrasión de las composiciones de caucho con una carga tratada con el mismo segundo tratamiento. Generalmente, es deseable en la producción de bandas de rodadura de neumáticos utilizar cargas que produzcan bandas de rodadura con una resistencia satisfactoria a la abrasión y/o una resistencia a la rodadura reducida. Típicamente, las propiedades de desgaste de la rodadura de un neumático se relacionan con esta resistencia a la abrasión. Cuando mayor es la resistencia a la abrasión, mayor es el número de millas/kilómetros que aguantará el neumático sin desgastarse. Los datos de la abrasión en composiciones de caucho pueden determinarse usando un medidor de desgaseo en base a una máquina de tipo Lambourn (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 4,995,197). Las tasas de abrasión (centímetro cúbico/recorrido en centímetros) típicamente se miden con un deslizamiento del 14% o el 21%, basándose el deslizamiento en la velocidad relativa entre la rueda de muestra y un molón.

También se ha descubierto que la carga modificada de la presente invención puede mejorar la histéresis, por ejemplo, mostrada por valores de $\tan \delta$ relativo máximo inferiores (delta) en comparación con una carga no tratada. Los valores de $\tan \delta$ (delta) relativo máximo inferiores son deseables, ya que reflejan una resistencia a la rodadura reducida y una acumulación térmica reducida en la porción de rodadura de un neumático. Una resistencia a la rodadura reducida mejora el gasto de combustible del coche, y es un atributo deseable de un compuesto elastomérico para su uso en la porción de rodadura de un neumático.

El $\tan \delta$ se midió con un espectrómetro Rheometrics Dynamic Modelo ARES-2K en una frecuencia constante de 10 Hz, una temperatura constante, y en el modo de

cizalla del esfuerzo. Se realizaron barridos del esfuerzo del 0,1% al 60% con doble amplitud de esfuerzo. Las mediciones se realizaron en diez puntos por cada diez y se indicó el $\tan \delta$ máximo medido. El valor $\tan \delta$ máximo relativo se define como la relación del $\tan \delta$ máximo relativo medido para composiciones de caucho con carga modificada de la presente invención dividido por el $\tan \delta$ máximo de las composiciones de caucho con carga no tratada. En los ejemplos en los que las cargas modificadas de la presente invención se usan junto con otros tratamientos, se define un $\tan \delta$ máximo relativo como la relación del $\tan \delta$ máximo relativo medido para composiciones de caucho con carga modificada de la presente invención usadas junto con un segundo tratamiento dividido por el $\tan \delta$ máximo medido para composiciones de caucho con carga tratada con el mismo segundo tratamiento.

En la presente invención, una carga modificada, que puede ser una carga que tiene un grupo químico adsorbido como se describe en este documento, tiene la capacidad de mejorar la resistencia a la abrasión en una composición elastomérica y se puede comparar a cuando una composición elastomérica contiene la misma carga, pero sin modificar. Dicho de otro modo, pueden formarse dos composiciones elastoméricas: una que contiene la carga modificada de la presente invención, que es una carga A modificada para tener un grupo químico adsorbido y que puede compararse con la misma carga A, pero no modificada con ningún grupo químico adsorbido (por ejemplo, una carga no modificada A). Cuando se hace esta comparación, la carga modificada de la presente invención, que está presente en la composición elastomérica, puede mejorar la resistencia a la abrasión. Por ejemplo, la resistencia a la abrasión puede aumentarse en al menos 5%, al menos el 10%, al menos el 30%, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 75%, al menos el 85%, al menos el 100%, al menos el 125%, al menos el 150%, al menos el 200%, tal como del 5% al 200%, en comparación con la carga no modificada.

En la presente invención, una carga modificada, que puede ser una carga que tiene un grupo químico unido como se describe en este documento, tiene la capacidad de mejorar la histéresis en una composición elastomérica y puede compararse a cuando una composición elastomérica contiene la misma carga, pero está sin modificar. Dicho de otro modo, pueden formarse dos composiciones elastoméricas: una que contiene la carga modificada de la presente invención, que es una carga B modificada para que tenga un grupo químico adjunto, y puede compararse con la misma carga B, pero no modificada con ningún grupo químico adjunto (por ejemplo, una carga no modificada B). Cuando se hace esta comparación, la carga modificada de la presente invención,

que está presente en la composición elastomérica, puede mejorar la histéresis. Por ejemplo, la histéresis puede reducirse en al menos el 1%, al menos el 5%, al menos el 10%, al menos el 15%, al menos el 20%, al menos el 25%, al menos el 30%, al menos el 35%, al menos el 40%, al menos el 45%, o al menos el 50%, tal como del 1% al 50%, en comparación con la carga no modificada.

Los beneficios que se han mencionado anteriormente con respecto a la resistencia a la abrasión y la histéresis pueden conseguirse al mismo tiempo en la presente invención o pueden controlarse de forma individual. Más específicamente, la histéresis puede mejorarse (reducirse) y la resistencia a la abrasión aumentarse por el uso de una carga modificada que tiene un grupo químico adsorbido, como se describe en este documento, y un grupo químico adjunto, como se describe en este documento. Los ejemplos del tipo de mejoras conseguidas con respecto a la histéresis y la resistencia a la abrasión (concretamente el porcentaje de mejora que se ha mencionado anteriormente) pueden conseguirse en combinación, y puede conseguirse cualquier combinación de los diversos porcentajes para la histéresis y la resistencia a la abrasión que se han mencionado anteriormente.

Las cargas modificadas de la presente invención pueden usarse en las mismas aplicaciones que las cargas convencionales, tales como tintas, revestimientos, tóners, plásticos, cables y similares.

La presente invención se aclarará adicionalmente por los siguientes ejemplos, que pretenden ser ejemplares de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO_2 en 21,7 g de agua durante un periodo de aproximadamente cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1301 g de agua, 5,00 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante 50 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 8,1 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,53% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol

tenía un 0,89% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 2 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente
5 invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,61 g de NaNO_2 en 23,1 g de agua durante un periodo de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1301 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a
10 temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,41% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 0,89% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no
15 tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 3 - Preparación de un producto de negro de humo comparativo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo modificado usando sales diazonio de APDS. Una peletizadora por lotes que tiene una cámara de mezcla con de 8" de diámetro y 8" de longitud se calentó a 60 °C y se cargó con 300 g
20 de un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadieron 4-aminofenildisulfuro (19,0 g) y 209 g de agua. Después de mezclar brevemente, se añadieron 29,0 g de ácido sulfúrico al 27,9%. Después de mezclar brevemente, se añadieron en varias porciones 52 g de una solución al 20% de NaNO_2 en agua, con una mezcla intermedia breve durante cinco minutos. Se añadió agua (50
25 g), y la mezcla continuó durante 30 min a 60 °C, y el producto se retiró de la peletizadora, se suspendió en 4 l de agua y se filtró. El producto se lavó con etanol y después se suspendió de nuevo en 4 l de agua. El pH se ajustó a 8 con una solución de NaOH, y la mezcla se filtró y se lavó hasta que el filtrado tuvo una conductividad de 225 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El producto se secó en al aire a 70 °C. Una muestra del producto de negro
30 de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 1,61% en peso de S, en comparación con el 0,60% en peso de S para el negro de humo no tratado.

Ejemplo 4 - Preparación de un producto de negro de humo comparativo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo modificado usando sales diazonio de ATP. Una peletizadora por lotes que tiene una cámara de mezcla con de 8" de diámetro y 8" de longitud se calentó a 60 °C y se cargó con 300 g de un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadieron 4-aminotiofenol (9,67 g) y 240 g de agua. Después de mezclar brevemente, se añadieron 14,5 g de ácido sulfúrico al 27,9%. Después de mezclar brevemente, se añadieron en varias porciones 26 g de una solución al 20% de NaNO₂ en agua, con una mezcla intermedia breve durante cinco minutos. Se añadió agua (50 g), la mezcla continuó durante 30 min a 60 °C, y el producto se retiró de la peletizadora, se suspendió en 4 l de agua y se filtró. El producto se suspendió de nuevo en 4 l de agua. El pH se ajustó a 9 con una solución de NaOH, y la mezcla se filtró y se lavó hasta que el filtrado tuvo una conductividad de menos de 250 µS/cm. El producto se secó en al aire a 70 °C. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 1,09% en peso de S, en comparación con el 0,60% en peso de S para el negro de humo no tratado.

Ejemplo 5 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se añadió una solución de 1,29 g de NaNO₂ en 11,9 g de agua durante un periodo de cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g de la Muestra Intermedia X, 1301 g de agua, 2,17 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 2,58 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante 75 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,07% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 0,80% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 6 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Una suspensión de 1300 g de agua, 150 g de negro de humo y 100 g de una solución de hipoclorito sódico Clorox se mezcló y se calentó a 90 °C. El negro de humo tenía un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. La mezcla continuó durante 70 minutos, y la suspensión se enfrió a 70 °C. El pH se ajustó a 4,9 con 0,166 g de H₂SO₄ concentrado. Se añadieron 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g) y 5,15 g

de ácido metanosulfónico al 70%. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO_2 en 21,6 g de agua durante un periodo de diez minutos. La mezcla continuó durante 65 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,6 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,38% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 0,87% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 7 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 1,30 g de NaNO_2 en 12,0 g de agua durante un periodo de seis minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300 g de agua, 2,16 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 2,58 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. Se añadió ácido sulfanílico (6,49 g), y después se añadió una solución de 2,59 g de NaNO_2 en 22,3 g de agua durante cinco minutos. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución acuosa de NaOH. El producto se recogió y se lavó con metanol usando un filtro a presión Millipore que tenía una membrana de 0,45 micrómetros. La dispersión resultante se secó a 70 °C. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 1,37% en peso de S y un 0,58% en peso de N en comparación con el 0,65% en peso de S y el 0,34% en peso de N para el negro de humo no tratado.

Ejemplo 8 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,62 g de NaNO_2 en 21,8 g de agua durante un periodo de 15 minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1301 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,15 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante 65 minutos a 70 °C. Se añadió ácido sulfanílico (6,49 g), y después una solución de 2,59 g de NaNO_2 en 23,1 g de agua durante aproximadamente diez minutos. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una

solución acuosa de NaOH. El producto se recogió, se lavó con 50/50 de agua/metanol y después se lavó con metanol usando un filtro a presión Millipore que tenía una membrana de 0,45 micrómetros. La dispersión resultante se secó a 70 °C. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 1,31% en peso de S y un 0,64% en peso de N en comparación con el 0,65% en peso de S y el 0,34% en peso de N para el negro de humo no tratado.

Ejemplo 9 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 22,4 g de agua durante un periodo de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1301 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,16 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. Se añadió ácido sulfanílico (3,24 g), y después una solución de 1,32 g de NaNO₂ en 11,7 g de agua durante cuatro minutos. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó con una solución acuosa de NaOH. El producto se recogió y se lavó con metanol usando un filtro a presión Millipore que tenía una membrana de 0,45 micrómetros. La dispersión resultante se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 1,24% en peso de S y un 0,62% en peso de N en comparación con el 0,65% en peso de S y el 0,34% en peso de N para el negro de humo no tratado.

Ejemplo 10 - Preparación de un producto de negro de humo tratado con silicio

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo tratado con silicio de la presente invención. Se usó un negro de humo tratado con silicio con un índice de yodo de 113, una STSA de 128 m²/g, un DBPA de 107 ml/100 g, y un contenido en silicio del 2,64% en peso. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 22,4 g de agua durante un periodo de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo tratado con silicio, 1305 g de agua, 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, y 5,16 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante 65 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,04% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo tratado con silicio que se había sometido

a extracción Soxhlet con metanol tenía un 0,54% en peso de S, en comparación con el 0,35% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 11 - Preparación de un producto de negro de humo tratado con silicio

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo tratado con silicio de la presente invención. Una suspensión de 1300 g de agua, 150 g de negro de humo tratado con silicio y 100 g de una solución de hipoclorito sódico Clorox se mezcló y se calentó a 90 °C. Se usó un negro de humo tratado con silicio con un índice de yodo de 113, una STSA de 128 m²/g, un DBPA de 107 ml/100 g, y un
10 contenido en silicio del 2,64% en peso. La mezcla continuó durante 65 minutos, y la suspensión se enfrió a 70 °C. El pH se ajustó a 5,1 con 0,042 g de H₂SO₄ concentrado. Se añadieron 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g), y se añadieron 5,17 g de ácido metanosulfónico al 70%. Se añadió una solución de 2,62 g de NaNO₂ en 22,1 g de agua durante un periodo de diez minutos. La mezcla continuó durante una hora a
15 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,6 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,00% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 0,54% en peso de S, en comparación con el 0,35% en peso de S para el
20 negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 12 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 22,5 g de agua durante un
25 periodo de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300 g de agua, 4,33 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración y se lavó con 2,5 l de agua. El producto se combinó
30 con dos lotes adicionales hechos sustancialmente de la misma manera. Una porción de esta mezcla se secó al vacío a 70 °C y se usó para el Ejemplo 26. El producto tenía un 1,49% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 0,88% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo

tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 13 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125
5 ml/100 g. Se añadió una solución de 3,91 g de NaNO_2 en 35,0 g de agua durante un periodo de cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1299 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 7,71 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución de NaOH. El
10 producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,45% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 1,03% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 14 - Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125
ml/100 g. Se añadió una solución de 5,21 g de NaNO_2 en 46,8 g de agua durante un periodo de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300
20 g de agua, 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 10,3 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,6 con una solución de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,38% en peso de S. Una muestra del producto de negro de
25 humo que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 1,30% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo comparativo A

Este material es el negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125
30 ml/100 g usado en los Ejemplos 1-9.

Muestra Intermedia X

Una mezcladora Process All 4HV (4 l) se cargó con 600 g de un negro de humo con un

índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. El material se mezcló durante diez minutos y se calentó a 55-75 °C. Se añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30%, 675 g) durante 20 min. La mezcla continuó durante 30 minutos más a 75 °C. El producto se secó durante una noche al aire a 130 °C.

5 **Ejemplo comparativo B**

Una porción de 150 g de la Muestra Intermedia X se mezcló con 1300 g de agua. El pH se ajustó a 7,7 con una solución acuosa de NaOH, se filtró y se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo comparativo C

- 10 Una suspensión de 1302 g de agua, 150 g de negro de humo y 100 g de una solución de hipoclorito sódico Clorox se mezcló y se calentó a 90 °C. El negro de humo tenía un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. La mezcla continuó durante una hora, y la suspensión se enfrió a temperatura ambiente. El pH se ajustó a 7,5 con NaOH acuoso. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se
15 secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo comparativo D

- Se añadió una solución de 2,62 g de NaNO₂ en 22,3 g de agua durante un periodo de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300 g de agua y 6,49 g de ácido sulfanílico a 70 °C. Se usó un negro de humo con un índice de yodo
20 de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. La mezcla continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,4 con una solución acuosa de NaOH. El producto se sometió a diafiltración hasta que la conductividad del efluente fue de 350 µS/cm. La dispersión resultante se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de humo que se había sometido a extracción Soxhlet
25 con metanol tenía un 1,00% en peso de S, en comparación con el 0,65% en peso de S para el negro de humo no tratado.

Ejemplo comparativo E

- Este material es un negro de humo tratado con silicio con un índice de yodo de 113, una STSA de 128 m²/g, un DBPA de 107 ml/100 g, y un contenido en silicio del 2,64%
30 en peso.

Ejemplo comparativo F

Una suspensión de 1300 g de agua, 150 g de negro de humo tratado con silicio y 100 g de una solución de hipoclorito sódico Clorox se mezcló y se calentó a 90 °C. Se usó un negro de humo tratado con silicio con un índice de yodo de 113, una STSA de 128 m²/g, un DBPA de 107 ml/100 g, y un contenido en silicio del 2,64% en peso. La mezcla continuó durante una hora, y la suspensión se enfrió a temperatura ambiente. El pH se ajustó a 7,5 con NaOH acuoso. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo comparativo G

Una suspensión de 901 g de metanol, 150 g de negro de humo, y 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol se mezcló durante diez minutos. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. El disolvente se eliminó con un evaporador rotatorio y el producto se secó al vacío a 70 °C.

Características de rendimiento de los compuestos elastoméricos

La composición de los compuestos elastoméricos preparados usando negro de humo o un producto de negro de humo preparado de acuerdo con los Ejemplos anteriores se muestra en las Tablas A y B que se indican a continuación. En todos los ejemplos, a menos que se indique otra cosa, los valores numéricos representan partes en peso.

Los compuestos elastoméricos usados en este documento se prepararon mezclando el polímero Duradene™ 739 con negros de humo o productos de negro de humo. El polímero Duradene™ 739 (Firestone Polymers, Akron OH) es un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución con estireno al 20% y vinil butadieno al 60%. Los componentes usados en los compuestos elastoméricos se mezclaron siguiendo una mezcla de dos fases en una mezcladora Brabender Plasti-corder EPL-V en primer lugar en a una velocidad de rotor de 60 rpm y una temperatura de partida de 80 °C seguido de la adición de curados (azufre ASTM QA adquirido en Valasske Mezirici, República Checa; Santocure CBS y Perkacit MBT adquirido en Solutia, Incorporated St. Louis, Missouri) en la segunda fase a una velocidad de rotor de 50 rpm y una temperatura de partida de 50 C. Los componentes en la primera fase se mezclaron durante un total de 5 minutos antes de pasar tres veces a través del molino abierto. El compuesto molido de la primera fase de mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante al menos 2 h antes de la segunda fase de mezcla. Después, los curados se mezclaron en la segunda fase durante 2 minutos.

Tabla A

Ejemplo	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Duradene 739	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Producto de carbono del ejemplo 1	50													
Producto de carbono del ejemplo 2		50												
Producto de carbono del ejemplo 3			50											
Producto de carbono del ejemplo 4				50										
Producto de carbono del ejemplo 5					50									
Producto de carbono del ejemplo 6						50								
Producto de carbono del ejemplo 7							50							
Producto de carbono del ejemplo 8								50						
Producto de carbono del ejemplo 9									50					
Producto de carbono del ejemplo 10										50				
Producto de carbono del ejemplo 11											50			
Producto de carbono del ejemplo 12												50		
Producto de carbono del ejemplo 13													50	
Producto de carbono del ejemplo 14														50
Óxido de Zinc (ASTM) QA	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido Estearico (ASTM) QA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Azulfre (ASTM) QA	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Total	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159

Tabla B

Ejemplo	29	30	31	32	33	34	35	36
Duradene 739	100	100	100	100	100	100	100	100
Ejemplo comparativo de carbono A	50							50
Ejemplo comparativo de carbono B		50						
Ejemplo comparativo de carbono C			50					
Ejemplo comparativo de carbono D				50				
Ejemplo comparativo de carbono E					51			
Ejemplo comparativo de carbono F						51		
Ejemplo comparativo de carbono G							50	
3-amino, 12,4-triazol, 5-tiol								1,45
Bis(trietoxisililpropil)polisulfuro					2	2		
Óxido de Cinc (ASTM) QA	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido Esteárico (ASTM) QA	2	2	2	2	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1
Azufre (ASTM) QA	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2
Total	159	159	159	159	162	162	160	161

Se muestran en la Tabla I resultados del rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de humo (Ejemplos 15 y 16 de la presente invención) en comparación con

negro de humo no tratado (Ejemplo 29).

Tabla I

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
15	78	188	140
16	92	218	160

5 Ambas muestras que incluían negro de humo modificado (Ejemplos 15 y 16) mostraron mejores valores de tan delta relativos máximos (inferiores) y un aumento de los índices de abrasión relativa. Como se ha analizado anteriormente, son deseables valores de tan delta relativo máximo inferiores, ya que reflejan una acumulación térmica reducida en el compuesto elastomérico cuando se someten a un esfuerzo cíclico. También es deseable un índice de abrasión relativa mayor y refleja una resistencia a la abrasión mejorada.

10 En contraste con los resultados obtenidos usando sales diazonio de ATT, los datos en la Tabla II pertenecen al rendimiento de los compuestos elastoméricos que emplearon un producto de negro de humo modificado usando sales diazonio de los agentes que contienen fenilo que se han descrito previamente: 4,4-aminofenildisulfuro (APDS), o 4-aminotiofenol (ATP). La Tabla II también muestra los datos de rendimiento para carbono no tratado.

15 Tabla II

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
17	72	65	86
18	85	70	87

El examen de los datos presentados en la Tabla I y en la Tabla II revela una mejora considerable en la resistencia a la abrasión para el producto de negro de humo obtenido a partir de la sal diazonio de ATT en comparación con el rendimiento de los materiales obtenido a partir de los agentes de tratamiento que se han conocido previamente, mientras que se mantienen mejoras similares en tan delta. Se cree que esto se realiza por la unión y la adsorción de grupos triazol a la carga.

Se realizaron varios experimentos para investigar el rendimiento de los compuestos elastoméricos que incluían el producto de negro de humo obtenido usando ATT junto con otros tratamientos.

La Tabla III, por ejemplo, muestra datos comparativos para el negro de humo peroxidado con peróxido de hidrógeno con o sin modificación de ATT:

Tabla III

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
30	100	100	100
19	84	116	131

La Tabla IV muestra datos comparativos para el negro de humo peroxidado con hipocloruro sódico, con o sin modificación de ATT:

15

Tabla IV

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
31	100	100	100
20	72	76	71

Se muestran los resultados para los compuestos elastoméricos preparados usando negro de humo tratado con la sal diazonio de ácido sulfanílico, con o sin ATT en la Tabla V:

Tabla V

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
32	100	100	100
21	90	98	100
22	86	106	107
23	79	128	127

Los datos para los compuestos elastoméricos que emplearon un material de partida que era una carga que contenía silicio de fase dual (es decir, negro de humo tratado con silicio) o una carga que contenía silicio preoxidado, se muestran en las Tablas VI-A y VI-B, respectivamente.

Tabla VI-A

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
33	100	100	100
24	88	103	109

Tabla VI-B

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
34	100	100	100
25	78	228	193

10 En todos los casos, los productos de carbono fabricados a partir de la sal diazonio de ATT

tenían valores tan delta menores que los controles. En algunos casos, también se encontraron mejoras en la resistencia al desgaste de suaves a pronunciadas.

Los experimentos también se realizaron para comparar los compuestos elastoméricos que usaron producto de negro de humo que tenía el grupo triazol adjunto obtenido usando sales diazonio de ATT con composiciones elastoméricas en las que el ATT no está unido pero en su lugar está mezclado físicamente con negro de humo durante la preparación de los compuestos con caucho, como se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.014.998. La Tabla VII muestra los datos de rendimiento obtenidos usando los productos de negro de humo preparados de acuerdo con los Ejemplos 12, 13 y 14, así como los negros de humo de los Ejemplos comparativos A y G.

El examen de los resultados preparados en la Tabla VII demuestra claramente que la unión a la superficie del negro de humo de acuerdo con las realizaciones desveladas en este documento (por ejemplo, los Ejemplos 26, 27 y 28) mejora específicamente los atributos de rendimiento deseados. Además, estos Ejemplos muestran que el nivel de unión es un parámetro importante que puede variarse para conseguir un rendimiento óptimo en el compuesto elastomérico. Los compuestos preparados a partir de un negro de humo con ATT adsorbido físicamente (Ejemplo 35) mostraron una mejora con resistencia a la abrasión. Los resultados del negro de humo no tratado con adición de ATT durante la preparación del compuesto (Ejemplo 36) fueron inferiores a los hechos con productos de negro de humo de la presente invención.

20 Tabla VII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
26	94	168	145
27	65	185	160
28	72	185	157
35	98	114	109
36	99	90	94

Ejemplo 37: Preparación de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo

Se añadió ácido acético glacial (2,60 g) a 4,89 g de una solución acuosa al 15% de peróxido de hidrógeno. La solución resultante se añadió durante 20 minutos a una solución preparada a partir de 5,01 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 65,2 g de agua y 4,33 g de NaOH al 40%. La
5 mezcla de reacción se mantuvo entre 18 °C-22 °C mediante el uso de un baño de hielo durante la adición. Después de agitar durante 75 min, el producto se filtró, se lavó con agua y después se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo 38: Preparación de sal sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo

Se añadió H₂SO₄ concentrado a una mezcla en agitación de 180,0 g de 3-amino-1,2,4-triazol-
10 5-tiol y 2958 g de agua. Se añadió una solución al 30% de peróxido de hidrógeno (87,8 g) y la agitación continuó durante una noche. Una tira de prueba de peróxido mostró que todo el peróxido se había consumido. El producto es una solución de sulfato ácido de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo.

Ejemplo 39: Preparación de disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo

Se añadió ácido acético glacial (7,89 g) a 18,7 g de una solución acuosa al 15% de peróxido de hidrógeno. La solución resultante se añadió lentamente a una solución preparada a partir de
15 16,5 g de 1,2,4-triazol-3-tiol, 160 g de agua y 16,3 g de NaOH al 40%. La temperatura de reacción se moderó con el uso de un baño de hielo durante la adición. Después de agitar durante una noche a temperatura ambiente, el producto se filtró, se lavó con agua y después
20 se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplos 40 a 45: Preparación de cargas modificadas

Estos ejemplos ilustran la preparación de la carga modificada de la presente invención con un grupo adsorbido. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125
ml/100 g. El compuesto enumerado se disolvió en aproximadamente 1 l de disolvente y se
25 mezcló con 150 g del negro de humo durante aproximadamente 15 minutos. Después, el disolvente se eliminó con un evaporador rotatorio y se secó al vacío a 70 °C. Porciones de algunas muestras se sometieron a extracción Soxhlet durante una noche con metanol, y se analizaron para comprobar el azufre para confirmar la adsorción. El análisis S resultante mostró
30 que los compuestos adsorbidos casi se habían eliminado por completo, confirmando así la adsorción y la no unión.

Ejemplo	Compuesto	Cantidad, g	Disolvente
40	3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	4,33	Metanol
41	3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	4,31	Metanol
42	disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo	4,32	Metanol
43	disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo	4,33	Metanol
44	1,2,4-triazol-3-tiol	3,78	Metanol
45	1,2,4-triazol-3-ilo disulfuro	3,76	Metanol

Ejemplo 46: Preparación de una carga modificada

Una mezcla de 5,00 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo, 0,70 g de azufre y 5,34 g de N-metil pirrolidona se calentó a 100 °C con agitación. Algo de material sólido se separó con una espátula según la muestra se calentó. Todo el azufre reaccionó después de un calentamiento a 100 °C durante una hora. La muestra se enfrió y el sólido resultante se lavó con 5 g de agua y se secó. El análisis por HPLC/MS mostró que el producto, trisulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo, también contenía disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol. El producto (8,67 g y un material no volátil al 52%) se disolvió en dimetilformamida caliente y se mezcló con 137 g de un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Después de agitar durante aproximadamente 15 min, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. Los sólidos se lavaron tres veces con 1 l de agua y se secaron al vacío a 70 °C. Se confirmó que los grupos adsorbidos estaban en la carga.

Ejemplo 47: Preparación de una carga modificada

Se disolvió 4-amino-3-hidrazino-1,2,4-triazol-5-tiol (5,48 g) en una solución de 1 l agua y 3,0 g de NaOH. Se añadió un negro de humo (150 g) con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g, y la mezcla se agitó. El pH se redujo a 7,2 con adición de 7,2 g de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se filtró, se lavó con aproximadamente 3,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. Se confirmó que los grupos adsorbidos estaban en la carga.

Ejemplo 48: Preparación de una carga modificada

Este ejemplo ilustra la preparación de una carga modificada de la presente invención, que tenía

un contenido en PAH 22 de 25 ppm en comparación con un contenido en PAH 22 de 710 ppm para un negro de humo de referencia. El negro de humo tenía un índice de yodo de 137 y un DBPA de 120 ml/100 g. Una mezcla de 150 g del negro de humo, 4,32 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y 1 l de metanol se agitó durante 15 minutos. El metanol se retiró en un evaporador rotatorio, y el producto se secó al vacío a 70 °C. Se confirmó que los grupos adsorbidos estaban en la carga.

Ejemplo 49: Preparación de una carga modificada

Una mezcladora 20L Ross se cargó con 11,26 kg de agua y 3,00 kg de negro de humo y 1543 g de una solución de 0,243 mmol/g de sal sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo. El negro de humo tenía un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Después de calentar a 70 °C, se añadieron 259 g de una solución al 20% de NaNO₂ en agua durante 10 min. La mezcla se dejó en agitación a 70 °C durante una hora, y se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió una solución acuosa al 40% de NaOH (37,6 g) y la mezcla se agitó durante 5 min más. La mezcla se filtró, y el producto se lavó con agua hasta que la conductividad fue de aproximadamente 5000 μS/cm. El producto se secó a 100 °C. El producto tenía un 1,35% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía un 1,04% en peso de S, en comparación con el 0,75% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 50: Preparación de una carga modificada

Este producto de negro de humo modificado se preparó sustancialmente mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 49.

Ejemplo 51: Preparación de una carga modificada

Este ejemplo ilustra la preparación de una carga modificada de la presente invención. Una peletizadora por lotes que tiene una cámara de mezcla con de 8" de diámetro y 8" de longitud se calentó a 50 °C y se cargó con 224 g de un negro de humo mullido con un índice de yodo de 149 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadieron agua (17 g) y 132 g de una solución 0,235 mmol/g de sal sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo, y la mezcla se mezcló a 500 rpm durante 1 minuto. Se pulverizó una solución al 4,21% en peso de NaNO₂ (107 g) y el procesamiento continuó durante 5 min más. El producto se secó en una estufa a 100 °C. Una muestra del producto de negro de humo modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía un 0,79% en peso de S, en comparación con el

0,47% en peso de S para el negro de humo no tratado. La muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 52: Preparación de una carga modificada

Este ejemplo ilustra la preparación de una carga modificada de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 70 y un DBPA de 118 ml/100 g. Se añadió una solución de 1,56 g de NaNO_2 en 13,2 g de agua durante un periodo de aproximadamente cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300 g de agua y 47,5 g de una solución 0,241 mmol/g de sal sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo a 70 °C. La mezcla continuó durante 65 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,4 con 1,28 g de una solución acuosa al 40% de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto de negro de humo (120,0 g) se suspendió en 663 g de metanol, y se añadieron 3,4 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo. Después de agitar durante 15 min, el metanol se retiró en un evaporador rotatorio, y el producto se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de humo modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía un 1,41% en peso de S, en comparación con el 1,31% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 53: Preparación de una carga modificada

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo modificado de la presente invención. Tenía un contenido en PAH 22 de 25 ppm en comparación con un contenido en PAH 22 de 710 ppm para un negro de humo de referencia. El negro de humo tenía un índice de yodo de 137 y un COAN de 120 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO_2 en 24,7 g de agua durante un periodo de seis minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300 g de agua, 4,31 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante 66 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de humo modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía un 0,77% en peso de S, en comparación con el 0,48% en peso de S para el negro de humo no tratado. La muestra tenía triazoles fijados y adsorbidos.

Ejemplo 54: Preparación de un producto de negro de humo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo modificado de la presente

invención. Una suspensión de 1302 g de agua, 150 g de negro de humo y 100 g de una solución de hipoclorito sódico Clorox se mezcló y se calentó a 90 °C. El negro de humo tenía un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. La mezcla continuó durante 60 minutos, y la suspensión se enfrió a 70 °C. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. Se disolvió disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo (3,44 g) en aproximadamente 0,8 l de disolvente y se mezcló con 120 g del negro de humo durante aproximadamente 15 minutos. Después, el disolvente se eliminó con un evaporador rotatorio y se secó al vacío a 70 °C. Las porciones de la muestra se sometieron a una extracción Soxhlet durante una noche con metanol, y se analizaron para comprobar el azufre. El análisis S resultante muestra que el compuesto puede haberse eliminado casi completamente y, por lo tanto, el triazol se adsorbió en la carga.

Ejemplo 55: Preparación de un producto de negro de humo modificado tratado con silicio

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de humo modificado tratado con silicio de la presente invención. Se usó un negro de humo tratado con silicio con un índice de yodo de 64, una STSA de 120 m²/g, un DBPA de 157 ml/100 g, y un contenido en silicio del 10% en peso. El negro de humo tratado con silicio (150 g) se agitó durante 15 min con una solución de 4,31 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo en aproximadamente 1 l de metanol. El disolvente se retiró en un evaporador rotatorio, y el producto se secó al vacío a 70 °C. Se confirmaron grupos adsorbidos en la carga.

Ejemplo 56: Preparación de un producto de sílice modificado

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de sílice modificado de la presente invención. Se agitó el sílice Zeosil 1165 (un producto de Rhodia) durante 15 min con una solución de 7,93 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo en aproximadamente 1 l de metanol. El disolvente se retiró en un evaporador rotatorio, y el producto se secó al vacío a 70 °C. Se confirmó que los grupos adsorbidos estaban en la carga.

Ejemplos 57 a 66: Preparación de cargas modificadas

En estos ejemplos, se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución al 10% en peso de NaNO₂ en agua durante un periodo de aproximadamente cinco minutos a una mezcla en agitación de 300 g del negro de humo, 2600 g de agua, el compuesto indicado y ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante aproximadamente una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente.

Como se indicó en la tabla, algunos productos se purificaron por filtración seguido de lavado con agua (A) o lavado con agua seguido de etanol y después lavados con agua (B). Algunos productos se purificaron por centrifugación con dos o tres intercambios con agua (C) o agua seguido de etanol y después agua (D). Los productos se secaron al vacío a 70 °C. Los productos tenían unidos grupos orgánicos.

Ej.	Compuesto	Peso del compuesto, g	Peso de CH ₃ SO ₃ H al 70%, g	Peso de NaNO ₂ , g	Purificación
57	3-amino-1,2,4-triazol	6,31	10,3	5,17	Filtro (A)
58	3-amino-1,2,4-triazol	12,6	20,6	10,34	Centrifuga (C)
59	3-amino-1,2,4-triazol	18,9	139,7	15,5	Centrifuga (C)
60	4-4'-aminofenildisulfuro	9,31	10,3	5,18	Filtro (B)
61	4-(trifluorometil)anilina	12,1	10,3	5,16	Filtro (B)
62	4-aminobenzamida	10,2	10,3	5,17	Centrifuga (C)
63	4-pentilanilina	12,2	10,3	5,17	Filtro (B)
64	4-pentilanilina	24,4	20,6	10,4	Filtro (B)
65	4-pentilanilina	36,7	30,9	15,5	Filtro (B)
66	ácido 4-aminobenzoico	10,3	20,6	5,18	Centrifuga (D)

Ejemplos 67 a 76: Preparación de cargas modificadas

En estos ejemplos de la presente invención, se absorbió disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo

sobre productos de negro de humo que tenían grupos adjuntos de los Ejemplos 57 a 66. En cada caso, el producto de negro de humo se agitó con una solución de 4,3 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo en 1 l de etanol durante 15 minutos. El etanol se retiró en un evaporador rotatorio, y el producto se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo	Producto de carbono con grupos orgánicos adjuntos, del Ejemplo enumerado
67	57
68	58
69	59
70	60
71	61
72	62
73	63
74	64
75	65
76	66

5

Ejemplo 77: Preparación de una carga modificada

Este ejemplo ilustra la preparación de una carga modificada de la presente invención. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 3,88 g de NaNO₂ en 35,3 g de agua durante un periodo de aproximadamente diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300 g de agua, 6,86 g de 4-aminobencilamina y 17,05 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante 60 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 8,4 con 5,44 g de una solución acuosa al 40% de NaOH. El producto se recogió por filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto de negro de humo (120,1 g) se suspendió en 660 g de metanol, y se añadieron 3,47 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo. Después de agitar durante 15 min, el metanol se retiró en un evaporador rotatorio, y el

15

producto se secó al vacío a 70 °C. Se confirmó que los grupos adsorbidos estaban en la carga.

Ejemplo 78: Preparación de disulfuro de benzoimidazol-2-ilo

Una solución preparada a partir de 10,0 g de 2-mercaptobenzoimidazol, 88 g de etanol y 6,68 g de NaOH acuoso al 40% se mezcló con una solución de 8,54 g de yodo en 79 g de etanol. La
5 mezcla resultante se filtró, y el producto recogido se lavó con etanol y se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo 79: Preparación de disulfuro de 2-amino-1,3,4-tiadiazol-5-ilo

Una solución preparada a partir de 10,0 g de 2-amino-1,3,4-tiadiazol-5-tiol, 81 g de etanol y 7,78 g de NaOH acuoso al 40% se mezcló con una solución de 9,48 g de yodo en 75 g de etanol. La mezcla resultante se filtró, y el producto recogido se lavó con etanol y se secó al
10 vacío a 70 °C.

Ejemplo 80: Preparación de 1,2,3-triazol-4-tiol

Se añadió HCl concentrado (12,06 g) a una solución de 14,98 g de sal sódica 5-mercapto-1,2,3-triazol en 104 g de etanol. Los sólidos se retiraron por filtración y la solución resultante de 1,2,3-triazol-4-tiol se usó directamente.

Ejemplo 81: Preparación de disulfuro de (1,2,4-triazol-3-ilmetilo)

Se preparó 3-clorometil-1,2,4-triazol mediante un método similar al descrito en J. Am. Chem. Soc. 77 1540 (1955). El 3-clorometil-1,2,4-triazol se hizo reaccionar con 1 equivalente de tiourea en 30 partes en volumen de etanol a reflujo durante 15 h mediante un método similar al descrito en el documento WO2008151288. El producto de reacción se hidrolizó con NaOH
20 acuoso al 12% durante 20 min a 50 °C. La adición de 0,5 equiv. de I₂ y NaI dio disulfuro de (1,2,4-triazol-3-ilmetilo).

Ejemplo comparativo 82

Este material es el negro de humo con un índice de yodo de 70 y un DBPA de 118 ml/100 g usado en el Ejemplo 52.

Ejemplo comparativo 83

Este material es el negro de humo con un índice de yodo de 149 y un DBPA de 125 ml/100 g usado en el Ejemplo 51 que se ha peletizado con agua y se ha secado a 100 °C.

Ejemplo comparativo 84

Este material es el negro de humo tratado con silicio con un índice de yodo de 64, una STSA de 120 m²/g, un DBPA de 157 ml/100 g y un contenido en silicio del 10% que se usó en el Ejemplo 55.

Ejemplo comparativo 85

- 5 Este es la sílice Zeosil 1165 usada en el Ejemplo 56.

Ejemplo comparativo 86

Este material es el negro de humo usado en el Ejemplo 53. Tenía un contenido en PAH 22 de 25 ppm comparado con un contenido en PAH 22 de 710 ppm para un negro de humo de referencia. El negro de humo tenía un índice de yodo de 137 y un COAN de 120 ml/100 g.

10 Ejemplo comparativo 87

Una mezcla seca de 4,31 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y 150 g de un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g se mezclaron en un mezclador Waring durante 30 segundos.

Ejemplos 88 a 100: Preparación de materiales

- 15 Estos ejemplos ilustran la preparación de diversos materiales. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. El compuesto enumerado se disolvió en aproximadamente 1 l de disolvente y se mezcló con 150 g del negro de humo durante aproximadamente 15 minutos. Después, el disolvente se eliminó con un evaporador rotatorio y se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo	Compuesto	Cantidad, g	Disolvente
88 (comparativo)	3-Amino-5-metiltio-1,2,4-triazol	4,90	Metanol
89 (comparativo)	Disulfuro de 4,4'-aminofenilo	4,66	Metanol

(continuación)

Ejemplo	Compuesto	Cantidad, g	Disolvente
90 (comparativo)	3-Amino-1,2,4-triazol	3,15	Metanol
91 (comparativo)	1,2,4-Triazol	2,59	Metanol
92 (comparativo)	1,2,3 Triazol	2,59	Metanol
93 (comparativo)	1,2,3-triazol-4-tiol	3,74	Etanol
94 (comparativo)	2-Mercaptobenzotiazol	6,26	CH ₂ Cl ₂
95 (comparativo)	2-Mercaptobenzoimidazol	5,62	Metanol
96 (comparativo)	disulfuro de 1,2,3-triazol-4-ilo	3,20	Metanol
97 (comparativo)	2,5-Dimercaptol,3,4-tiadiazol	5,62	Metanol
98 (comparativo)	2-Amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol	4,99	Acetona
99 (presente invención)	Disulfuro de (1,2,4-triazol-3-ilmetilo)	4,28	Metanol
100 (comparativo)	Benzotriazol	4,47	Metanol

Ejemplo 101: Preparación de un material comparativo

- 5 Este ejemplo ilustra la preparación de un material comparativo. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se disolvió disulfuro de benzoimidazol-

2-ilo (5,62 g) en aproximadamente 1 l de dimetilformamida caliente y se mezcló con 150 g del negro de humo durante aproximadamente 15 minutos. La mezcla se enfrió y se enfrió. El producto se lavó tres veces con agua y se secó al vacío a 70°C.

Ejemplo 102: Preparación de un material comparativo

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un material comparativo. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se disolvió disulfuro de 2-amino-1,3,4-tiadiazolil-5-ilo (4,95 g) en aproximadamente 700 ml de dimetilsulfóxido y se mezcló con 150 g del negro de humo durante aproximadamente 15 minutos. Se añadió agua (500 g) y la mezcla se almacenó en un frigorífico durante tres días. La mezcla se filtró, se lavó con 4 l de agua y se
10 secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo 103: Preparación de un material comparativo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto comparativo de negro de humo. Se usó un negro de humo con un índice de yodo de 119 y un DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,59 g de NaNO₂ en 21,3 g de agua durante un periodo de cinco minutos a una
15 mezcla en agitación de 150 g del negro de humo, 1300 g de agua, 4,33 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y 5,15 g de ácido metanosulfónico al 70% a 70 °C. La mezcla continuó durante 65 min a 70 °C. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El producto se recogió por filtración, se lavó con 3 l de agua, 2 l de metanol y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía un 1,06% en peso de S. Una muestra del producto de negro de humo que se había
20 sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía un 0,97% en peso de S, en comparación con el 0,75% en peso de S para el negro de humo no tratado. Por lo tanto, la mezcla tenía adjuntos triazoles y un material extraíble residual restante en la superficie.

Características de rendimiento de los compuestos elastoméricos.

Los siguientes ejemplos se refieren al uso de las cargas modificadas de la presente invención o
25 cargas comparativas en formulaciones elastoméricas para formar compuestos elastoméricos. Se usaron varias formulaciones elastoméricas diferentes, dependiendo de la carga. A menos que se indique otra cosa, el método de preparación de los compuestos elastoméricos fue el mismo que en los Ejemplos 15-36 que se han descrito anteriormente.

Formulaciones (en phr, a menos que se indique otra cosa):

30 **Formulación AA** (se usó la Formulación AA para los ejemplos 29, 40, 42, 45, 88, 82, 52, 41, 43, 54, 89, 90, 46, 102, 87, 91-96, 47, 97, 98, 44, 49, 57, 67, 58, 68, 59, 69, 60, 70, 61, 71, 62,

72, 63, 73, 64, 74, 65, 75, 66, 76, 77, 83, 51, 86, 53, 48, 100, 102, 103 y 99, donde se usó negro de humo como la carga o la carga que se modificó)

Duradene 739	100
Negro de humo (del N° de Ejemplo indicado)	50
Óxido de cinc	3
Ácido esteárico	2
Santoflex 6PPD	1
Azufre	1,75
SantocureCBS	1,25
Perkacit MBT	0,2

5 **Formulación BB** (Se usó la Formulación BB para los ejemplos de la Tabla XIV para ATT y ATT2, en la que el grupo químico (el triazol) se añadió durante la preparación del compuesto como comparativo)

Estas muestras tenían triazoles añadidos durante la preparación del compuesto:

Formulación BB	#1	#2
Duradene 739	100	100
Negro de humo (del N° de Ejemplo indicado)	50	50
3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	1,45	
disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo		1,44
Óxido de cinc	3	3
Ácido esteárico	2	2

(continuación)

Santoflex 6PPD	1	1
Azufre	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2

5 **Formulación CC** (Se usó la Formulación CC para los Ejemplos 85, 56, 84 y 55, donde la carga fue sílice o negro de humo tratado con sílice (la presente invención o comparativos de los mismos)

Formulación CC	#1	#2	#3	#4
Duradene 739	100	100	100	100
SiO ₂ (Ej. 85)	56			
Ej. 56		56		
Carga tratada con silicio (Ej. 84)			50	
Ej. 55				50
bis(trietoxisililpropil)polisulfuro	4,48	4,48	2	2
Óxido de cinc	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5
Santocure CBS	1,7	1,7	1,4	1,4
Difenilguanidina	1,5	1,5	0,7	0,7

La Tabla VIII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento del 14% y el 21% para compuestos elastoméricos que incluyen cargas modificadas de la presente invención que tienen un compuesto adsorbido de 3-amino-

1,2,4-triazol-5-tiol o disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo en comparación con negro de humo no modificado (Ejemplo 29).

Tabla VIII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
40	93	183	143
42	94	173	145

- 5 Ambas muestras que incluían el negro de humo modificado (Ejemplos) mostraron valores tan delta relativos mejorados (inferiores) e índices de abrasión relativa aumentados. Como se ha analizado anteriormente, son deseables valores tan delta relativos inferiores, ya que reflejan una acumulación térmica reducida en el compuesto elastomérico cuando se someten a un esfuerzo cíclico. También es deseable un índice de abrasión relativa mayor y refleja una
10 resistencia a la abrasión mejorada.

La Tabla IX proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo de la presente invención que tienen un compuesto adsorbido de disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo
15 29) y un producto de negro de humo comparativo que tiene un compuesto adsorbido que no es de disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo.

Tabla IX

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
45	105	233	206
88 (comparativo)	106	69	67

La muestra que incluyó un negro de humo modificado que tenía un compuesto adsorbido de disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo de la presente invención mostró índices de abrasión relativa sustancialmente mejorados y aumentados y un valor tan delta similar a los controles. El producto de negro de humo comparativo que tenía un compuesto adsorbido que no era disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo tenía resultados de los índices de abrasión sustancialmente deprimidos.

La Tabla X proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen productos de sílice de la presente invención que tienen un compuesto adsorbido de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo en comparación con una sílice no modificada (Ejemplo 85).

Tabla X

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
85 (Sílice)	100	100	100
56	114	150	179

La muestra que incluyó una sílice modificada que tenía el compuesto adsorbido de la presente invención mostró índices de abrasión relativa sustancialmente mejorados y aumentados y sólo aumentos de los valores tan delta modestos con respecto al control.

La Tabla XI proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento del 14% y del 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo modificado tratado con silicio de la presente invención que tiene un compuesto adsorbido de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo en comparación con un producto de negro de humo modificado tratado con silicio no modificado (Ejemplo 84).

Tabla XI

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
84 (negro de humo tratado con silicio)	100	100	100
55	95	140	147

La muestra que incluyó un producto de negro de humo modificado tratado con silicio que tenía el compuesto adsorbido de la presente invención mostró índices de abrasión relativa sustancialmente mejorados y aumentados con respecto al control.

La Tabla XII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tiene un compuesto adsorbido de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y grupos orgánicos adjuntos en comparación con negros de humo no modificados (Ejemplo 82).

Tabla XII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
82	100	100	100
52	86	178	155
29	158	149	133

La muestra que incluyó un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y grupos orgánicos adjuntos mostró índices de abrasión relativa sustancialmente mejorados y aumentados y mejoras de los valores tan delta con respecto al control usando la misma carga. Además, el producto de negro de humo modificado de la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y grupos orgánicos adjuntos tenía índices de abrasión relativa aumentados mejorados y mejoras tan delta sustanciales con respecto a un negro de humo no tratado (Ejemplo 29) usado comúnmente para compuestos de rodadura.

La Tabla XIII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión

relativa con un deslizamiento del 14% para compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de humo de la presente invención que tienen un compuesto adsorbido en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo 29) y productos de negro de humo comparativos que tienen un compuesto adsorbido diferente.

5

Tabla XIII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
41	100	201	156
43	96	172	143
54	99	165	140
89 (comparativo)	111	104	96
90 (comparativo)	99	89	79

Las muestras que incluyeron un negro de humo modificado que tenían el compuesto adsorbido de la presente invención mostraron índices de abrasión relativa sustancialmente mejorados y aumentados con respecto al control. La muestra que incluyó un negro de humo oxidado que tenía el compuesto adsorbido de la presente invención mostró índices de abrasión relativa sustancialmente mejorados y aumentados con respecto al control que contenía el negro de humo no modificado. El producto de negro de humo comparativo que tenía un compuesto adsorbido diferente tuvo resultados de índices de abrasión sustancialmente no modificados o deprimidos.

La Tabla XIV proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un negro de humo no modificado (Ejemplo 29) y compuestos en los que se añadió 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol a la mezcladora sin preadsorción en el negro de humo.

Tabla XIV

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
Añadir ATT2 durante la preparación del compuesto (Form. BB #2)	94	79	85
Añadir ATT durante la preparación del compuesto (Form. BB #1)	98	85	94

5 Como se muestra, la adición de los compuestos directamente a la mezcladora sin preadsorción sobre negro de humo dio como resultado compuestos con valores del índice de abrasión deficientes.

10 La Tabla XV proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo de la presente invención que tiene el compuesto adsorbido en comparación con un producto de negro de humo comparativo que tiene un compuesto adsorbido diferente, un negro de humo no modificado (Ejemplo 29), y un compuesto en el que el compuesto se mezcla en seco previamente con negro de humo, pero sin preadsorción en el negro de humo.

Tabla XV

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
46	83	159	122

(continuación)

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
102 (comparativo)	107	86	64
87 (comparativo)	97	81	69

- 5 La muestra que incluyó el negro de humo modificado que tenía el compuesto adsorbido de la presente invención mostró índices de abrasión relativa sustancialmente mejorados y aumentados y un valor tan delta mejorado con respecto al control. El producto de negro de humo comparativo que tenía un compuesto adsorbido diferente tuvo resultados del índice de abrasión deprimidos. La mezcla en seco previa del compuesto con el negro de humo sin adsorción dio como resultado un compuesto con valores del índice de abrasión deficientes.
- 10 La Tabla XVI proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un negro de humo no modificado (Ejemplo 29) y productos de negro de humo comparativos que tienen un compuesto adsorbido.

Tabla XVI

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
91 (comparativo)	103	86	92
92 (comparativo)	106	90	92
93 (comparativo)	75	81	109

Los productos de negro de humo comparativos que tenían un compuesto adsorbido tuvieron resultados de los índices de abrasión deprimidos o resultados similares a los del negro de humo no tratado.

5 La Tabla XVII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento del 14% y del 21%) para compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de humo comparativos que tienen un compuesto adsorbido en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XVII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
94 (comparativo)	79	91	96
95 (comparativo)	100	67	71
96 (comparativo)	81	73	90

10 Los productos de negro de humo comparativos que tenían un compuesto adsorbido tuvieron resultados de los índices de abrasión deprimidos.

15 La Tabla XVIII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento del 14% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tiene un compuesto adsorbido en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo 29) y productos de negro de humo comparativos que tienen un compuesto adsorbido diferente.

Tabla XVIII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%
29	100	100
47	97	215
97 (comparativo)	75	57
98 (comparativo)	89	79

La muestra que incluyó un negro de humo modificado que tenía el compuesto adsorbido de la presente invención mostró un índice de abrasión relativa sustancialmente mejorado y aumentado y un valor tan delta similar a los controles. Los productos de negro de humo comparativos que tenían un compuesto adsorbido diferente tuvieron resultados de los índices de abrasión deprimidos.

La Tabla XIX proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento del 14% y del 21%) para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo de la presente invención que tiene un compuesto adsorbido en comparación con negro de humo no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XIX

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
44	124	157	136

La muestra que incluyó el negro de humo modificado de la presente invención mostró índices de abrasión relativa mejorados.

La Tabla XX proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo de la presente invención que tiene grupos orgánicos adjuntos y un

compuesto adsorbido en comparación con negro de humo no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XX

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
49	69	236	181

La muestra que incluyó el negro de humo modificado de la presente invención mostró un
5 rendimiento de tan delta mejorado e índices de abrasión relativa mejorados.

La Tabla XXI proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión
relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen
productos de negro de humo modificados de la presente invención que tienen un compuesto
adsorbido y grupos orgánicos adjuntos en comparación con un negro de humo no modificado y
10 negros de humo que tienen grupos orgánicos adjuntos pero no compuestos adsorbidos.

Tabla XXI

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
57	95	79	78
67	93	139	125
58	83	69	69
68	91	127	112
59	74	59	69
69	89	83	89
60	81	83	95
70	71	178	160
61	107	72	72
71	98	184	129

Las muestras que incluyeron un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y grupos orgánicos adjuntos (Ejemplos 67-71) mostraron índices de abrasión relativa mejorados y aumentados con respecto a los negros de humo que tenían sólo el mismo grupo orgánico adjunto.

- 5 La Tabla XXII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de humo modificados de la presente invención que tienen un compuesto adsorbido y grupos orgánicos adjuntos en comparación con un negro de humo no modificado y negros de humo que tienen grupos orgánicos adjuntos, pero no compuestos adsorbidos.

10

Tabla XXII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
62	116	105	76
72	109	130	89
63	104	115	77
73	91	167	105
64	93	63	60
74	100	94	73
65	104	53	49
75	89	78	56
66	101	116	76
76	84	142	101

- 15 Las muestras que incluyeron un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y grupos orgánicos adjuntos (Ejemplos 72-76) mostraron índices de abrasión relativa mejorados y aumentados con respecto a los negros de humo que tenían sólo el mismo grupo orgánico adjunto.

La Tabla XXIII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tiene un compuesto

adsorbido y grupos orgánicos adjuntos en comparación con un negro de humo no modificado.

Tabla XXIII

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 21%
29	100	100	100
77	67	209	178

La muestra que incluyó un producto de negro de humo modificado de la presente invención que
5 tenía el compuesto adsorbido y grupos orgánicos adjuntos mostró un valor tan delta mejorado y reducido e índices de abrasión relativa mejorados y aumentados con respecto a los del negro de humo no modificado.

La Tabla XXIV proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión
10 relativa con deslizamiento al 14% para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tiene grupos orgánicos adjuntos y un compuesto adsorbido en comparación con negro de humo no modificado.

Tabla XXIV

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%
83 (comparativo)	100	100
51	91	184

La muestra que incluyó el negro de humo modificado mostró un rendimiento de tan delta
15 mejorado e índices de abrasión relativa mejorados.

La Tabla XXV proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión
relativa con un deslizamiento relativo al 14%) para compuestos elastoméricos que incluyen un
producto de negro de humo modificado de la presente invención que tiene un compuesto
adsorbido además de tener grupos orgánicos adjuntos. La Tabla también muestra los
20 resultados de rendimiento de un segundo producto de negro de humo que tiene un compuesto
adsorbido. El negro de humo no tratado de referencia tiene un bajo contenido en PAH.

Tabla XXV

Ejemplo	Tan delta máximo relativo	Índice de abrasión relativa con deslizamiento al 14%
86	100	100
53	87	171
48	91	107

La muestra que incluyó el negro de humo modificado que tenía el compuesto adsorbido (Ejemplo 53) y grupos orgánicos adjuntos de la presente invención mostraron un índice de abrasión relativa sustancialmente mejorado y aumentado y un rendimiento tan delta relativo mejorado con respecto negro de humo no tratado. La muestra que incluyó un negro de humo modificado que tenía un compuesto adsorbido (Ejemplo 48) de la presente invención mostró un índice de abrasión relativa mejorado y aumentado con respecto al negro de humo no tratado.

La Tabla XXVI proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento del 14% y del 21%) para compuestos elastoméricos que incluyen un negro de humo no modificado (Ejemplo 29) y productos de negro de humo comparativos que tienen un compuesto adsorbido.

Tabla XXVI

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14%
29	100	100
100 (comparativo)	116	99
102 (comparativo)	85	78

Los productos de negro de humo comparativos que tenían un compuesto adsorbido tuvieron resultados de los índices de abrasión deprimidos o resultados similares a los del negro de humo no tratado.

La Tabla XXVII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión

relativa con deslizamiento al 14% y al 21% para compuestos elastoméricos que incluyen un negro de humo no modificado (Ejemplo 29) y un producto de negro de humo comparativo preparado con el compuesto adsorbido que se han eliminado posteriormente de forma sustancial.

5

Tabla XXVII

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14%	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21%
29	100	100	100
103	86	90	99

La muestra que incluyó los productos de negro de humo comparativos no ya no tenían un compuesto adsorbido no mejoró el rendimiento de abrasión.

La Tabla XXIX proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento al 14%) para compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de humo modificado de la presente invención que tiene un compuesto adsorbido en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo 29)

10

Tabla XXIX

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14%
29	100	100
99	89	135

La muestra que incluyó un negro de humo modificado que tenía el compuesto adsorbido de la presente invención mostró un índice de la abrasión relativa mejorado y aumentado y un valor tan delta mejorado con respecto al control.

15

Para estos ejemplos restantes, la Tabla XXXIII expone las formulaciones usadas. Los componentes usados en los compuestos elastoméricos se mezclaron siguiendo una mezcla de dos fase en una mezcladura BR Banbury en primer lugar a una velocidad de rotor de 80 rpm y con una temperatura de partida de 50 °C seguido de la adición de curados (azufre, BBTS) en la segunda etapa a una velocidad de rotor de 50 rpm y una temperatura de partida de 50 C. Los

20

componentes en la primera fase se mezclaron durante un total de 6 minutos antes de pasar a través del molino abierto de seis veces. El compuesto molido de la primera fase de mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante al menos 2 h antes de la segunda fase de mezcla. Después, los curados se mezclaron en la segunda fase durante 2 minutos. La Tabla XXX proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con un deslizamiento del 7% y el 14%) para compuestos de caucho natural que incluyen un producto de negro de humo modificado de la presente invención en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo 29) y una sílice no modificada.

Tabla XXX

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 7%	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14%
104	100	100	100
105 (sílice)	63	66	57
106	73	89	63

10

El negro de humo modificado de la presente invención tenía un índice tan delta reducido y deseable con respecto a la muestra de negro de humo e índices de abrasión aumentados y deseables con respecto al sílice. En el deslizamiento al 7%, el negro de humo modificado de la presente invención hubo un compromiso favorable entre el negro de humo no tratado y la sílice no tratada.

15

La Tabla XXXI proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento del 7% y el 14%) para compuestos de caucho natural/polibutadieno que incluyen un producto de negro de humo modificado de la presente invención en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo 29).

20

Tabla XXXI

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 7%	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14%
107	100	100	100
108	85	103	70

El negro de humo modificado de la presente invención tenía un índice tan delta reducido y deseable con respecto a la muestra de negro de humo y un valor del índice de abrasión en con un deslizamiento del 7% similar al control.

5 La Tabla XXXII proporciona resultados de rendimiento (tan delta relativo e índices de abrasión relativa con deslizamiento al 7% y al 14%) para compuestos de poliisopreno que incluyen un producto de negro de humo de la presente invención en comparación con un negro de humo no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XXXII

Ejemplo	Tan delta relativo máximo	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 7%	Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14%
109	100	100	100
110	75	92	76

10 El negro de humo modificado de la presente invención tenía un índice tan delta reducido y deseable con respecto a la muestra de negro de humo. Los resultados para la muestra que comprende el producto de negro de humo modificado de la presente invención es un compromiso favorable entre el índice tan delta y el índice a la abrasión con un deslizamiento al 7%.

15

Tabla XXXIII

Formulaciones (partes en peso):

Ingredientes	Ejemplo 104	Ejemplo 105	Ejemplo 106	Ejemplo 109	Ejemplo 110	Ejemplo 107	Ejemplo 108
Caucho natural SMR 20*	100	100	100			50	50
poliisopreno Natsyn 2000*				100	100		
polibutadieno Buna CB24*						50	50
Z1165 SiO ₂ (del Ej. 85)*	56						

(continuación)

Ingredientes	Ejemplo 104	Ejemplo 105	Ejemplo 106	Ejemplo 109	Ejemplo 110	Ejemplo 107	Ejemplo 108
control V7H (Ejemplo 29)*		50		50		50	
Ejemplo 50*			50		50		50
Si69 (agente de acoplamiento)*	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48
Calight RPO*	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO*	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico*	3	3	3	3	3	3	3
Antioxidante de resina D Agerite*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
6PPD (antioxidante)*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Akrowax5031*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre**	1,6	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
BBTS** (acelerador)	2,0	1,4	1,8	1,4	1,8	1,4	1,8

* Se añade en la Fase 1 de la preparación del compuesto

5 ** Se añade en la Fase 2 de la preparación del compuesto

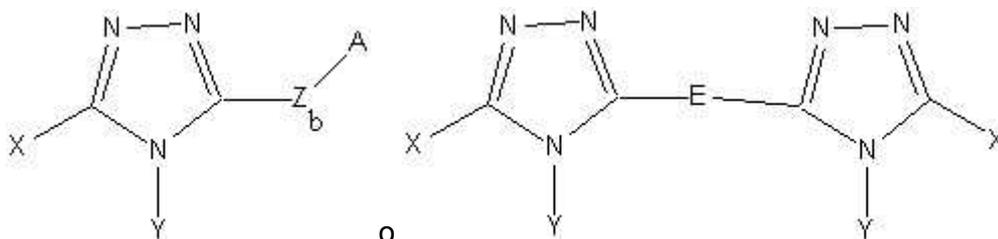
Los Solicitantes incorporan específicamente el contenido en su totalidad de todas las referencias citadas en esta divulgación. Además, cuando se da una cantidad, una concentración u otro valor o parámetro en forma de un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, se entenderá como que se desvelan específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se desvelan por separado. Cuando se cita un intervalo de valores numéricos en este documento, a menos que se indique otra cosa, el intervalo pretende incluir los puntos de referencia de los mismos, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención esté limitado por

los valores específicos enunciados al definir un intervalo.

Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la presente memoria descriptiva y la práctica de la presente invención desvelada en este documento. Se pretende que la presente memoria descriptiva y los ejemplos se consideren únicamente como ejemplares indicándose un verdadero alcance y espíritu de la invención por las siguientes reivindicaciones y equivalentes de las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Una carga modificada que comprende una carga que tiene adsorbido en la misma un triazol que comprende:



5 o tautómeros del mismo;

en la que Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 ó 1;

X, que es el mismo o diferente, es H, NH_2 , SH, $NHNH_2$, CHO, COOR, COOH, $CONR_2$, CN, CH_3 , OH, NDD' o CF_3 ;

Y es H, o NH_2 ;

10 A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de dicho grupo funcional;

15 donde R y R', que son el mismo o diferentes, son hidrógeno; alquilo C_1 - C_{12} ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alqueno, alquinilo; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;

k es un número entero de 1 a 8 cuando R es H y, de otro modo, k es de 2 a 8;

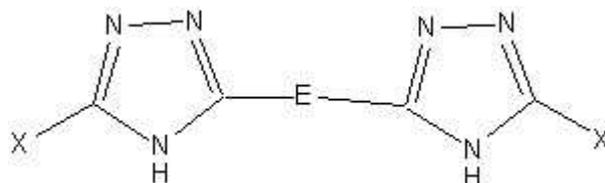
Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6;

20 E es un grupo que contiene polisulfuro; y

dicho triazol está opcionalmente N-sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son el mismo o diferentes, son H o alquilo C_1 - C_4 .

2. La carga modificada de la reivindicación 1, en la que dicho triazol comprende:

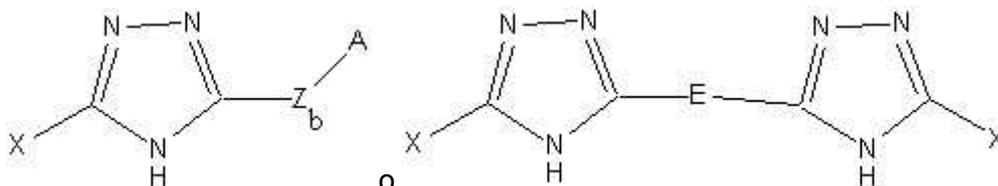


25 o tautómeros del mismo, y

E es S_w , donde w es de 2 a 8, SSO, SSO_2 , $SOSO_2$, SO_2SO_2 .

3. La carga modificada de la reivindicación 1, en la que dicha carga ha adsorbido en la misma: 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-tiol, o disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo, o cualquier combinación de los mismos.

4. La carga modificada de la reivindicación 1, en la que dicho triazol comprende:



o tautómeros del mismo.

5. Una carga modificada que comprende una carga que tiene adsorbido en la misma:

al menos un triazol; o

10 cualquier combinación de los mismos, en la que dicha carga mejora la abrasión cuando está presente en una composición elastomérica en comparación con dicha carga que no está modificada.

6. La carga modificada de la reivindicación 5, que incluye un sustituyente que contiene azufre.

7. La carga modificada de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende adicionalmente al menos un grupo químico unido a dicha carga.

15 8. La carga modificada de la reivindicación 7, en la que dicho grupo químico es al menos un grupo orgánico, y dicho grupo orgánico comprende:

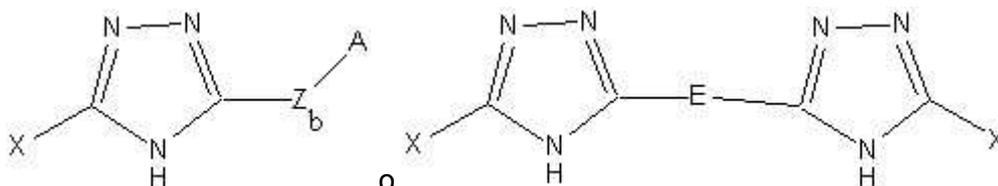
a) al menos un triazol;

b) al menos un pirazol;

c) al menos un imidazol; o

20 cualesquiera combinaciones de los mismos.

9. La carga modificada de la reivindicación 8, en la que dicho triazol está unido a dicha carga y comprende:



o tautómeros del mismo;

25 donde Z_b es un grupo alquileno, donde b es 0 ó 1;

al menos un X comprende un enlace a la carga, y cualquier X restante comprende un enlace a la carga o un grupo funcional que es H, NH₂, SH, NHH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD', o CF₃, o es A, R o R';

5 A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de dicho grupo funcional;

10 donde R y R', que son el mismo o diferentes, son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alqueno, alquino; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;

k es un número entero de 1 a 8 cuando R es H y, de otro modo, k es de 2 a 8;

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6;

E es un radical que contiene polisulfuro; y

15 dicho triazol está opcionalmente N-sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son el mismo o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

10. La carga modificada de la reivindicación 8, en la que dicho triazol está unido a dicha carga y es un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo, o un grupo 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-ilo.

20 11. La carga modificada de la reivindicación 7, en la que dicho grupo químico comprende un grupo alquilo o un grupo aromático que tiene al menos un grupo funcional que es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal carboxilato, halógeno, CN, NR₂, SO₃H, una sal sulfonato, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, una sal fosfonato, una sal fosfato N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, una sal SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO₂R, donde R y R', que son el mismo o diferentes, son
25 independientemente hidrógeno, hidrocarburo C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado, sustituido o sin sustituir, saturado o insaturado, y k es un número entero que varía de 1-8, y X⁻ es un haluro o un anión obtenido a partir de un ácido mineral u orgánico, Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde w es un número entero de 2 a 6 y x y z son independientemente números enteros de 1 a 6.

30 12. La carga modificada de la reivindicación 7, en la que dicho grupo químico comprende un grupo aromático que tiene una fórmula AyAr-, en la que Ar es un radical aromático y A es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal carboxilato, halógeno, CN, NR₂, SO₃H, una sal sulfonato, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, una sal fosfonato, una sal fosfato N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, una sal SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO₂R, donde R y R', que son el
35 mismo o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo C₁-C₁₀₀ ramificado o no ramificado, sustituido o sin sustituir, saturado o insaturado, y k es un número entero que varía de 1-8, y X⁻ es un haluro o un anión obtenido a partir de un ácido mineral u orgánico, Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde w es un número entero de 2 a 6 y x y z son independientemente números enteros de 1 a 6, y es un número entero de 1 al
40 número total de radicales -CH en el radical aromático.

13. La carga modificada de la reivindicación 12, en la que dicho Ar comprende un grupo triazol, un grupo pirazol, o un grupo imidazol.

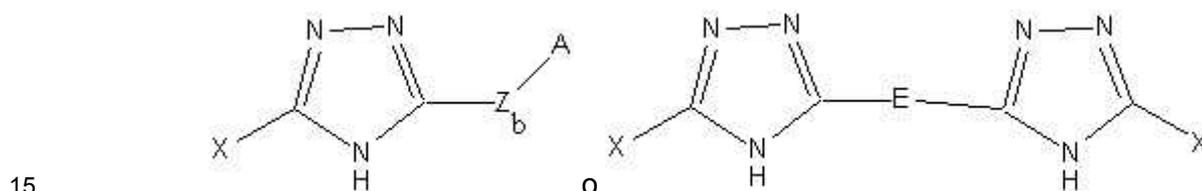
14. La carga modificada de la reivindicación 7, en la que dicho grupo químico es al menos un grupo aminometilfenilo.

15. La carga modificada de la reivindicación 7, en la que dicho grupo químico comprende al menos un sulfuro o polisulfuro aromático.

5 16. La carga modificada de una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en la que dicha carga modificada mejora la abrasión cuando está presente en una composición elastomérica en comparación con dicha carga que no está modificada.

10 17. La carga modificada de una cualquiera de las reivindicaciones 7-15, en la que dicha carga modificada mejora la abrasión cuando está presente en una composición elastomérica en comparación con dicha carga que no está modificada y mejora (reduce) la histéresis cuando está presente en dicha composición elastomérica en comparación con dicha carga que está sin modificar.

18. Una carga modificada que comprende una carga que tiene unido en la misma un triazol que comprende:



o tautómeros del mismo, en la que

en la que Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 ó 1;

20 al menos un X comprende un enlace a la carga y cualquier X restante comprende un enlace a la carga o un grupo funcional que es H, NH_2 , SH, $NHNH_2$, CHO, COOR, COOH, $CONR_2$, CN, CH_3 , OH, NDD', o CF_3 , o es A, R o R';

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazinadiil)-SR, 2-(1,3-ditianoil), o 2-(1,3-ditioilanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de dicho grupo funcional;

25 donde R y R', que pueden ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} ramificado o no ramificado, sin sustituir o sustituido, alqueno, alquinilo; arilo sin sustituir o sustituido; heteroarilo sin sustituir o sustituido; alquilarilo sin sustituir o sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sin sustituir o sustituidos;

k es un número entero de 1 a 8;

30 Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6, y w es de 2 a 6;

E es un radical que contiene polisulfuro; y

dicho triazol está opcionalmente N-sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son el mismo o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 .

19. Una composición elastomérica que comprende la carga modificada de una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 y al menos un elastómero.
20. Un artículo de fabricación que comprende la composición elastomérica de la reivindicación 19.
- 5 21. El artículo de la reivindicación 20, en el que dicho artículo es un neumático o un componente del mismo.
22. Un método para mejorar la resistencia a la abrasión en una composición elastomérica que comprende introducir al menos una carga modificada de una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 en dicha composición elastomérica antes de la curación.
- 10 23. Un método para mejorar (reducir) la histéresis en una composición elastomérica que comprende introducir al menos una carga modificada de una cualquiera de las reivindicaciones 7-15 o la reivindicación 18 en dicha composición elastomérica antes de la curación.
- 15 24. Un método para aumentar la resistencia a la abrasión y reducir la histéresis en una composición elastomérica que comprende introducir la carga modificada de una cualquiera de las reivindicaciones 7-15 en dicha composición elastomérica antes de la curación.