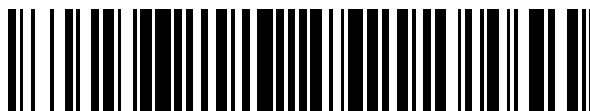


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 491 216**

51 Int. Cl.:

C07D 263/10 (2006.01)

C07D 277/10 (2006.01)

C08K 5/353 (2006.01)

C08K 5/47 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2006** **E 06256596 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 1803713**

54 Título: **Aditivos de acoplamiento de polímero-agente de relleno**

30 Prioridad:

28.12.2005 US 754533 P

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

05.09.2014

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es:

FUKUSHIMA, YASUO;
KOCH, RUSSELL W. y
HERGENROTHER, WILLIAM L.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 491 216 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aditivos de acoplamiento de polímero-agente de relleno

La tecnología descrita en la presente memoria se refiere a composiciones para el acoplamiento de polímeros y sustancias de relleno, y composiciones poliméricas que incluyen estas composiciones de acoplamiento.

5 **Fundamento**

La calidad de dispersión de las sustancias de relleno en las composiciones poliméricas, es decir, el grado con el cual el agente de relleno se distribuye de manera uniforme por toda una composición, puede afectar a las propiedades de rendimiento de las composiciones poliméricas. Una propiedad que puede verse afectada por la calidad de dispersión de un agente de relleno con una composición polimérica es la histéresis. La histéresis de un elastómero, por ejemplo, se refiere a la diferencia entre la energía aplicada para deformar el elastómero y la energía recuperada cuando el elastómero vuelve a su forma inicial no deformada. La interacción entre las moléculas de elastómero y una sustancia o sustancias de relleno de refuerzo se conoce como histéresis de impacto.

La histéresis y otras propiedades físicas de los elastómeros sometidos a formación de compuesto se pueden mejorar garantizando una buena dispersión del agente de relleno por todo el polímero. Cuando se usan compuestos elastoméricos que exhiben buena histéresis en artículos tales como cinturones, neumáticos, y similares, los artículos demuestran una acumulación de calor de rebote y reducida cuando se someten a tensiones mecánicas durante el uso. En los neumáticos, por ejemplo, los valores de histéresis rebajados se asocian con una menor resistencia a la rodadura y acumulación de calor durante el uso. Esta reducción de la resistencia de rodadura y acumulación de calor en un neumático puede dar como resultado un menor consumo de combustible para el vehículo que usa el neumático.

Se hace referencia a:

G. MUGESH Y COL.: "Synthesis and Structural characterization of Monomeric Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II) Arenethiolates with a Chelating Oxazoline Ligand", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, no. 8, 1999, página 1229-1236, XP002629436, ISSN: 1434-1948

Documento US 4 843 087 A (DIANA GUY D [US]) 27 de Junio de 1989 (1989-06-27)

Compendio

Los compuestos de acoplamiento polímero-agente de relleno de la invención tienen la fórmula B-A-S_x-N. En estos compuestos, B es un resto de alilestaño; S_x es un polisulfuro, en el que x está entre 2 y 10; A es un átomo de enlace que forma un puente entre B y S_x; y N es un grupo de formación de bloques, en el que el resto de alilestaño comprende la fórmula -CH=HCH₂Sn(R₈)₃, en la que R₈ es un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo C₆-C₂₀ lineal o ramificado, o un grupo alquilarilo C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o sus mezclas. S_x puede ser un disulfuro. N puede ser un grupo de formación de bloques convencional u otro grupo tal como A-B. En otro aspecto, B-A-S_x-N es bis-[2-(2-oxazolinil)-fenil]-disulfuro.

La presente invención además proporciona una composición que comprende un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; y un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, en la que B es un oxígeno azaheterocíclico o un resto que contiene azufre, o un resto de alilestaño; S_x es un polisulfuro, en el que x está entre 2 y aproximadamente 10; A es un átomo de enlace que forma un puente entre B y S_x; y N es un grupo de formación de bloques.

La presente invención además proporciona un método para favorecer la dispersión de un agente de relleno en una composición polimérica, que comprende mezclar juntos (i) un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; (ii) un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, en la que B es un oxígeno azaheterocíclico o un resto que contiene azufre, o un resto de alilestaño; S_x comprende un polisulfuro, en el que x es de 2 a aproximadamente 10; A es un átomo de enlace que forma un puente entre B y S_x; y N es un grupo de formación de bloques; y (iii) un agente de relleno que tiene un grupo superficial que se une al resto B del compuesto, en el que el agente de relleno es negro de carbono o una mezcla de negro de carbono y un agente de relleno mineral.

Los métodos para modificar un polímero pueden implicar poner en contacto un polímero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con el compuesto de acoplamiento polímero-agente de relleno. Los métodos para favorecer la dispersión de sustancias de relleno en las composiciones poliméricas pueden implicar hacer reaccionar un polímero modificado por medio del compuesto de acoplamiento polímero-agente de relleno con un agente de relleno que tenga un grupo superficial que se una al resto B del compuesto. El compuesto de acoplamiento polímero-agente de relleno, polímero y el agente de relleno se pueden también mezclar juntos al mismo tiempo en lugar de secuencialmente para favorecer la dispersión del agente de relleno en una composición polimérica.

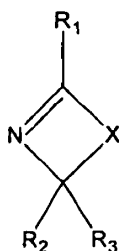
Las composiciones de caucho vulcanizables que contienen compuestos de acoplamiento polímero-agente de relleno y los métodos para la preparación de composiciones de caucho vulcanizado que usan los compuestos de acoplamiento polímero-agente de relleno también se describen en la presente memoria. Las composiciones de caucho vulcanizable incluyen un elastómero que contiene enlaces de carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, una histéresis que reduce la cantidad de compuesto de acoplamiento polímero-agente de relleno, un agente de relleno con un grupo superficial que se une al resto B del compuesto de acoplamiento polímero-agente de relleno y un agente de curado. Los métodos para preparar composiciones elastoméricas vulcanizadas implican mezclar juntos una composición de caucho vulcanizable como se acaba de describir y curar la composición. Las composiciones de caucho vulcanizadas descritas en la presente memoria se pueden incorporar a los neumáticos.

10 Descripción detallada

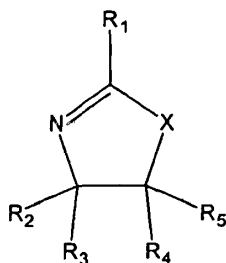
A modo de ejemplos de cómo una persona experta común en la técnica puede preparar y usar la invención reivindicada, la presente descripción presenta ejemplos de compuestos que tienen la fórmula B-A-S_x-N como se ha definido anteriormente, composiciones poliméricas que incluyen estos compuestos, métodos de uso de estos compuestos en las composiciones poliméricas, composiciones de caucho vulcanizable que contienen compuestos de acoplamiento polímero-carga y métodos para preparar las composiciones de caucho vulcanizado que usan los compuestos de acoplamiento polímero-agente de relleno.

Los compuestos de la fórmula B-A-S_x-N son útiles para favorecer la dispersión del agente de relleno en una composición polimérica que comprende un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular.

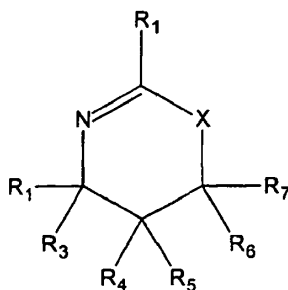
20 Cuando se usa en la presente memoria descriptiva, se pretende que la expresión resto que contiene azufre u oxígeno azaheterocíclico incluya las estructuras realizadas por medio de las fórmulas I, II y III:



I



II



III

25 en las que X es oxígeno o azufre; y cada uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, y R₇ es de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo arilo C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A, en la que A es un átomo de enlace o grupo que forma un puente entre B y S_x. Con respecto a los grupos R, cada grupo R puede ser igual, por ejemplo, hidrógeno; cada grupo R puede ser diferente, por ejemplo, dos o más grupos diferentes; o algunos grupos R pueden ser iguales mientras que otros son diferentes, por ejemplo, R₁ podría ser A, R₂ podría ser hidrógeno, y los otros grupos R podrían ser grupos alquilo iguales o diferentes.

30 Cuando se hace referencia al compuesto usado en la composición, el resto de alilestaño puede comprender la fórmula -CH=HCH₂Sn(R₈)₃, en la que R₈ es un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀

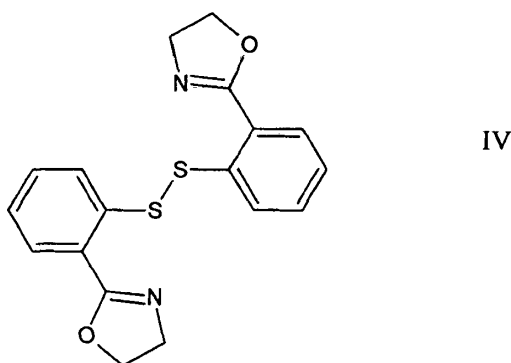
lineal o ramificado, un grupo arilo C_6-C_{20} lineal o ramificado, un grupo alquilarilo C_7-C_{20} lineal o ramificado, o sus mezclas. La parte $-CH$ del resto de alilestaño se une al grupo A del compuesto $B-A-S_x-N$ para formar un (resto alilestaño)- $A-S_x-N$.

El átomo de enlace o grupo A puede ser un resto alquilenilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, un resto cicloalquilenilo C_3-C_{20} lineal o ramificado, un resto arilenilo C_6-C_{20} lineal o ramificado, o un resto alquilarilenilo C_7-C_{20} lineal o ramificado. Además, A puede comprender $[A'-(Z-A'')]_k$, en la que A' y A'' son un resto alquilenilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, un resto cicloalquilenilo C_3-C_{20} lineal o ramificado, un resto arilenilo C_6-C_{20} lineal o ramificado, o un resto alquilarilenilo C_7-C_{20} lineal o ramificado; Z es oxígeno, azufre o $C=O$; y k es de 1 a aproximadamente 4. Por ejemplo, A puede comprender un grupo fenilo con un enlace orto, meta o para con B y/o S_x . A modo de otro ejemplo, A puede comprender $(CH_2)_m$, en la que m es de 1 a aproximadamente 10.

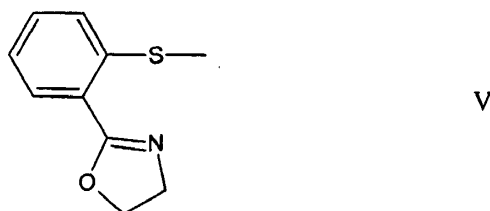
El grupo S_x es un polisulfuro. El polisulfuro puede tener dos o más átomos de azufre. Por ejemplo, el polisulfuro puede tener entre 2 y aproximadamente 10 átomos de azufre, es decir, x es de 2 a aproximadamente 10. Generalmente, cuantos más átomos de azufre se encuentren presentes, más fácil es para el grupo N, un grupo de formación de bloques, disociarse dejando una molécula de $B-A-S_y-1-S$ reactiva. El grupo N, tras la disociación, puede tener átomos de azufre todavía asociados, es decir, el grupo que sale puede ser $-S-S_z-1-N$. Los subíndices y y z indican el número de átomos de azufre asociados a las respectivas moléculas disociadas, en las que $x = y + z$.

El grupo N puede ser un grupo de formación de bloques convencional u otro grupo que incluye, por ejemplo, un grupo B-A- como se ha descrito anteriormente (es decir, $B-A-S_x-A-B$). Ejemplos adicionales de grupos de formación de bloques incluyen esos grupos conocidos como útiles en la formación de bloques de la parte de azufre de mercaptanos. Con estos tipos de grupos de formación de bloques, el hidrógeno mercapto se sustituye por otro grupo que no afecta a la reactividad de la parte orgánica del mercaptano, es decir, en el caso de una molécula de $B-A-S_x-N$, el resto B. Grupos de formación de bloques mercapto apropiados pueden incluir los descritos en las patentes de EE.UU. Nº. 6.127.468; 6.204.339; 6.528.673; 6.635.700; 6.649.684; y 6.683.135. Se puede añadir un agente de eliminación de bloques durante el proceso de fabricación una vez que ha tenido lugar la reacción de $B-A-S_x-N$ con el agente de relleno, para permitir que el átomo de azufre de la molécula de $B-A-S_x-N$ se una al caucho. El agente de eliminación de bloques se puede añadir en cualquier momento durante el proceso de formación de compuesto, en forma de componente individual durante cualquier etapa de mezcla en la cual se desee la eliminación de bloques. Con frecuencia, la eliminación de bloques se desea después de cualquier etapa de mezcla en la cual se aplica calor. El agente de eliminación de bloques se puede añadir durante la etapa de curado de la formación de compuestos y en la etapa de mezcla final. El agente de eliminación de bloques puede estar presente en un envase de curado de azufre y, con frecuencia, puede funcionar como acelerador del curado, especialmente en combinación con una sal de cinc. Ejemplos de agente de eliminación de bloques se conocen bien por parte de los expertos en la técnica.

Un ejemplo de compuesto $B-A-S_x-N$ es bis-[2-(2-oxazolinil)-fenil]-disulfuro (2OPD), mostrado por medio de la fórmula IV:

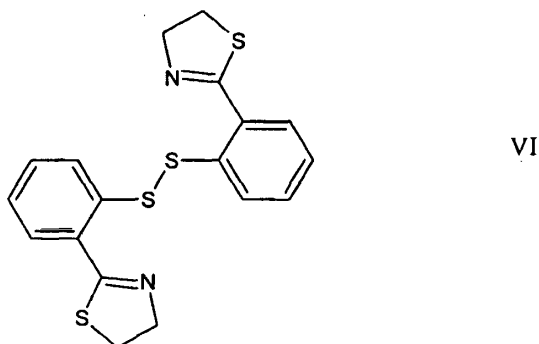


Específicamente, 2OPD es una molécula de tipo $B-A-S_x-A-B$, en la que x es 2, es decir, N es $-A-B$ y los grupos A y B son los mismos en cada lado de la molécula. Si $B-A-S_1-$ es el grupo que sale, entonces se forman dos moléculas idénticas de la estructura conocida por medio de la fórmula V:



En las moléculas de tipo $B-A-S_x-A-B$, los restos A pueden ser iguales, como en la molécula 2OPD, o diferentes. De manera similar, en las moléculas de tipo $B-A-S_x-A-B$ los restos B pueden ser iguales, como en la molécula 2OPD, o

diferentes. Un ejemplo adicional del compuesto B-A-S_x-N es bis-[2-(2-tiazolinil)-fenil]-disulfuro (2TPD), mostrado por medio de la fórmula VI:



Se pueden usar métodos de síntesis química comunes para producir los compuestos ejemplares y otros compuestos de B-A-Sy-N sin experimentación excesiva. Un método ejemplar para producir 2OPD se describe en el Ejemplo A siguiente. No obstante, se reconoce que también se pueden usar otros métodos de síntesis química conocidos, que usan otros materiales de partida e intermedios, para producir estos y otros compuestos B-A-S_x-N.

Los polímeros usados en la presente memoria contienen insaturación carbono-carbono en su estructura molecular e incluyen polímeros termoplásticos así como también polímeros termoestables. La insaturación puede estar presente a lo largo de la cadena principal de polímero y/o puede estar presente como grupo colgante, tal como un grupo eténico. Los elastómeros apropiados que contienen insaturación de carbono-carbono en su estructura molecular incluyen cauchos naturales como sintéticos, tales como los producidos por medio de polimerización de diolefinas alifáticas, conjugadas, especialmente las que contienen de 4 a 8 átomos por molécula tal como butadieno, isopreno, pentadienos, o los copolímeros y terpolímeros de dichos dienos. Las cadenas principales de polímeros de los elastómeros usados en la presente memoria pueden contener una cantidad significativa de insaturación. A modo de ejemplo, al menos aproximadamente 5 % de los enlaces carbono-carbono de las cadenas principales poliméricas son enlaces insaturados.

La caracterización del caucho como que contiene cadenas carbonadas insaturadas se conoce bien en la técnica como se muestra por medio de ANSI/ASTM Standard D 1418-79A en la que los cauchos de cadena insaturada se denominan cauchos R. Los cauchos de clase R incluyen caucho natural y varios cauchos sintéticos procedentes, al menos parcialmente, de diolefinas. Lo siguiente es un listado no exclusivo de cauchos de clase R que se pueden usar en las composiciones de la presente invención: caucho de acrilato-butadieno; caucho de butadieno; caucho de cloro-isobuteno-isopreno; caucho de cloropreno; isopreno sintético; caucho de nitrilo-butadieno; caucho de nitrilo-cloropreno; caucho de nitrilo-isopreno; caucho natural; caucho de estireno-butadieno; caucho de estireno-cloropreno; y cauchos de estireno-isopreno. Los cauchos usados en la presente memoria que tienen insaturación carbono-carbono también pueden ser otros diferentes de los cauchos R tales como caucho de EPDM procedente de monómero de etileno-propilendieno, y que normalmente tienen de aproximadamente 3 % a aproximadamente 8 % de su enlaces de carbono en forma de enlaces carbono-carbono insaturados.

Ejemplos adicionales de polímeros sintéticos que se pueden usar en las composiciones divulgadas en la presente memoria incluyen, los productos de homopolimerización de butadieno y sus homólogos y derivados tales como, por ejemplo, metil butadieno, dimetil butadieno y pentadienos así como también copolímeros formados a partir de butadieno o sus homólogos o derivados con otros compuestos orgánicos insaturados. Entre los últimos se encuentran olefinas, por ejemplo, etileno, propileno o isobutileno que copolimeriza con isopreno para formar poliiisobutileno también conocido como caucho de butilo; compuestos vinílicos que pueden copolimerizar con monómeros de dieno tales como butadieno e isopreno; ácido acrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido metacrílico, alfa metil estireno, (o-, m- o p-) metil estireno y estireno, polimerizando el último compuesto con butadieno para formar un caucho de estireno-butadieno, así como también ésteres vinílicos y varios aldehídos insaturados, cetonas y éteres, tales como acroleína y éter viniletilílico.

En general, los ejemplos de elastómeros para su uso con las composiciones incluyen homopolímeros de monómeros de dieno conjugados, y copolímeros y terpolímeros de monómeros de dieno conjugados con monómeros aromáticos monovinílicos y trienos. De manera más específica, ejemplos de elastómeros para su uso con las composiciones incluyen caucho natural, poliiisopreno sintético, polibutadieno, poliestireno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de isopreno-butadieno, copolímeros de isopreno-estireno, terpolímeros de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo, butadieno, terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno, estireno y sus mezclas.

La reacción química entre los compuestos B-A-S_x-N y un polímero que contiene enlaces de carbono-carbono insaturado en su estructura molecular se ilustra en el Esquema 1. En el Esquema 1, el polímero P) viene representado como que tiene "n" unidades de repetición que pueden reaccionar con "n" moles de B-A-S_x-N. Desde un punto de vista práctico, se reconoce que no todos los sitios de reacción disponibles en la estructura molecular

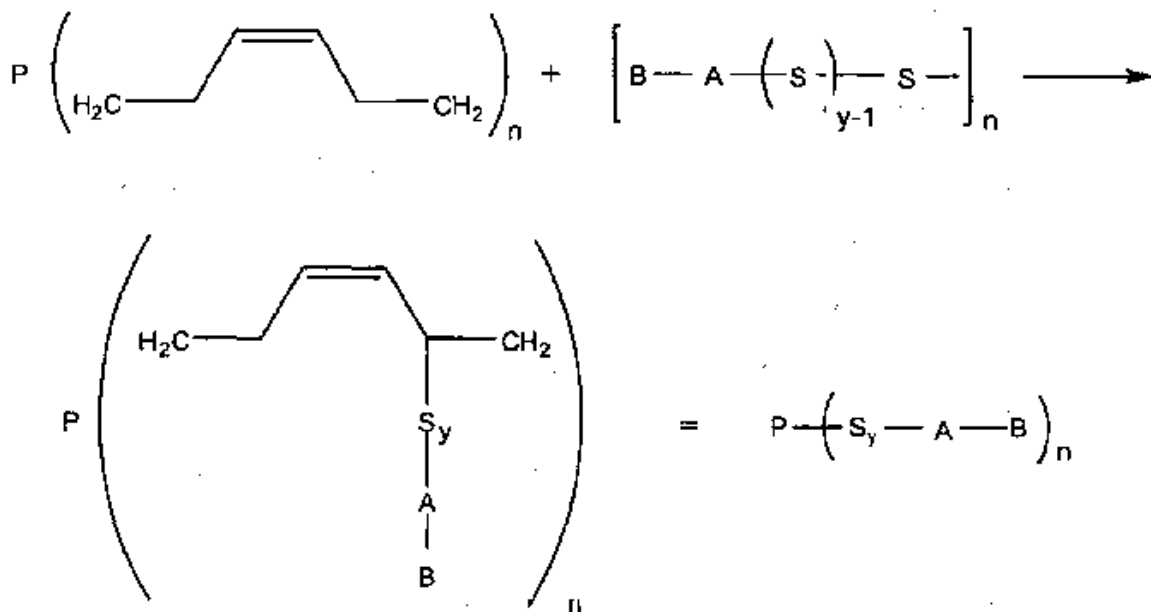
polimérica reaccionan y, por tanto, "n" significa que representa un número medio de sitios reactivos. Por motivos de conveniencia, el polímero modificado producido en el Esquema 1 se ilustra como P-(Sy-A-B)n. Como se ha comentado anteriormente la designación "y" indica el número de átomos de azufre asociados a la molécula una vez que sale el grupo -Sz-N, en el que $x = z + y$.

- 5 Los Esquemas 2-9 ilustran la otra reacción, es decir, la unión del resto B del compuesto P-(Sy-A-B)n con un grupo reactivo sobre la superficie de un agente de relleno. La discusión de la presente memoria usa el producto de reacción procedente del Esquema 1 que incluye el polímero. La reacción del resto B, no obstante, tiene lugar de forma independiente de la reacción del compuesto B-A-Sx-N con un polímero. Es decir, no es necesario que el compuesto B-A-Sx-N se una a un polímero con el fin de que tenga lugar la reacción de resto B-agente de relleno. La reacción resto B-agente de relleno puede tener lugar antes, al mismo tiempo, o después de que el compuesto B-A-Sx-N se acople con el polímero.

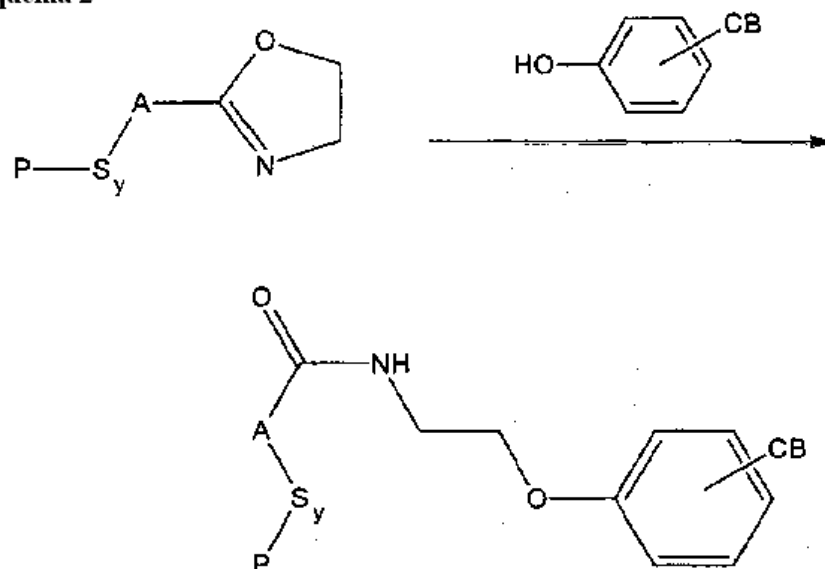
15 Como se ilustra en los Esquemas 2-9, un resto B puede comprender un resto que contiene azufre u oxígeno azaheterocíclico que es reactivo con los grupos superficiales de negro de carbono (CB), de manera que la mezcla de P-(Sy-A-B)n con el negro de carbono permite la unión directa de negro de carbono a un resto B del compuesto. De este modo, se une un agente de relleno a lo largo de la estructura molecular del polímero por medio de la reacción de B con el polímero.

20 El Esquema 10 ilustra una reacción en la que un resto B de P-(Sy-A-B)n puede comprender un grupo de alilestano que es reactivo con las estructuras de orto-quinona presentes en el negro de carbono, de manera que esa mezcla de P-(Sy-A-B)n con el agente de relleno de negro de carbono permite la unión directa de negro de carbono al resto B del compuesto P-(Sy-A-B)n y la unión del agente de relleno de negro de carbono con la estructura molecular del polímero por medio de la reacción de B con el polímero.

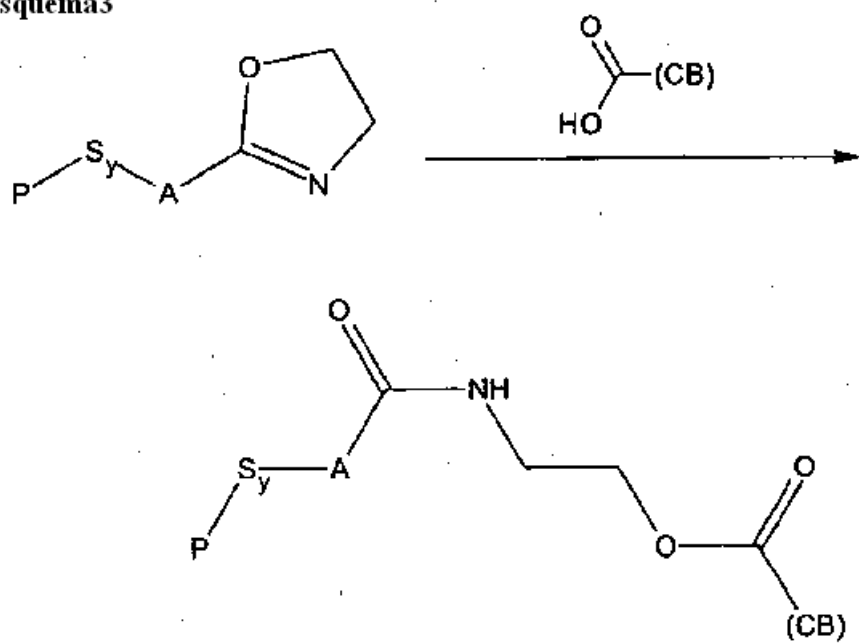
Esquema 1



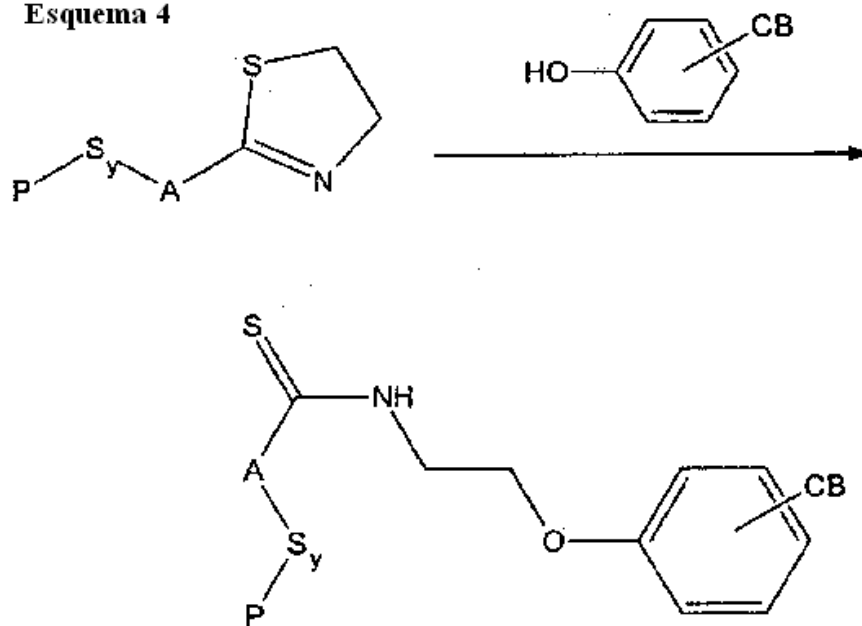
Esquema 2



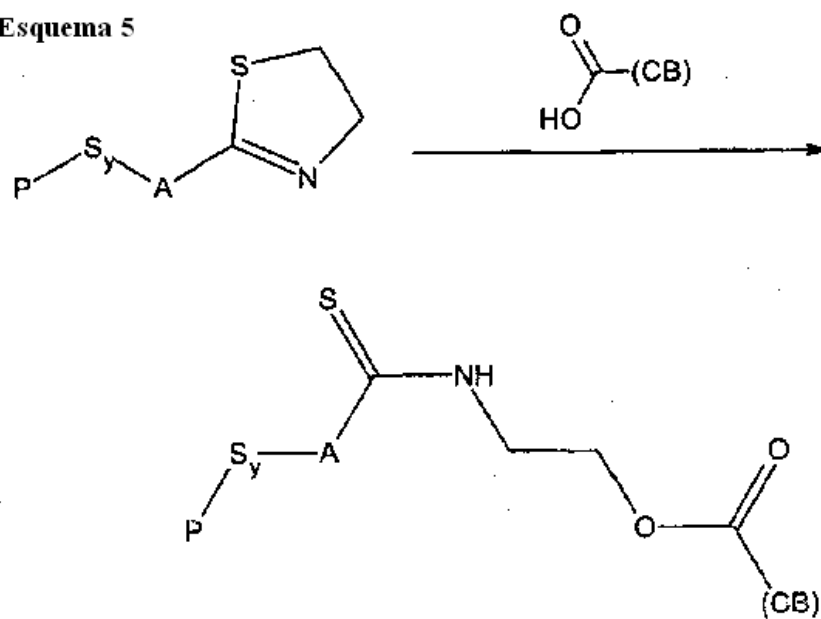
Esquema3



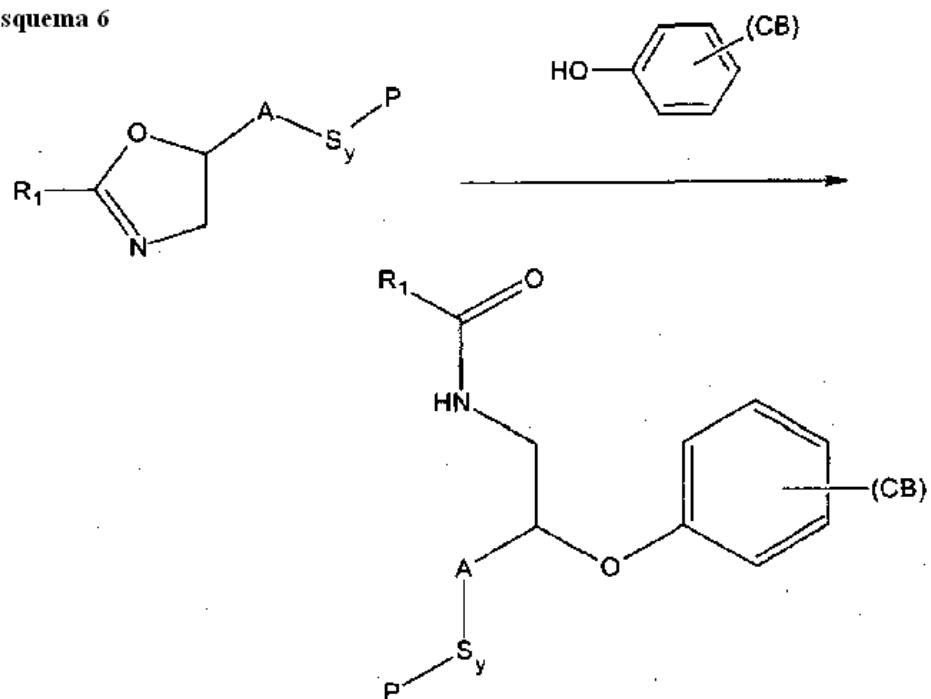
Esquema 4



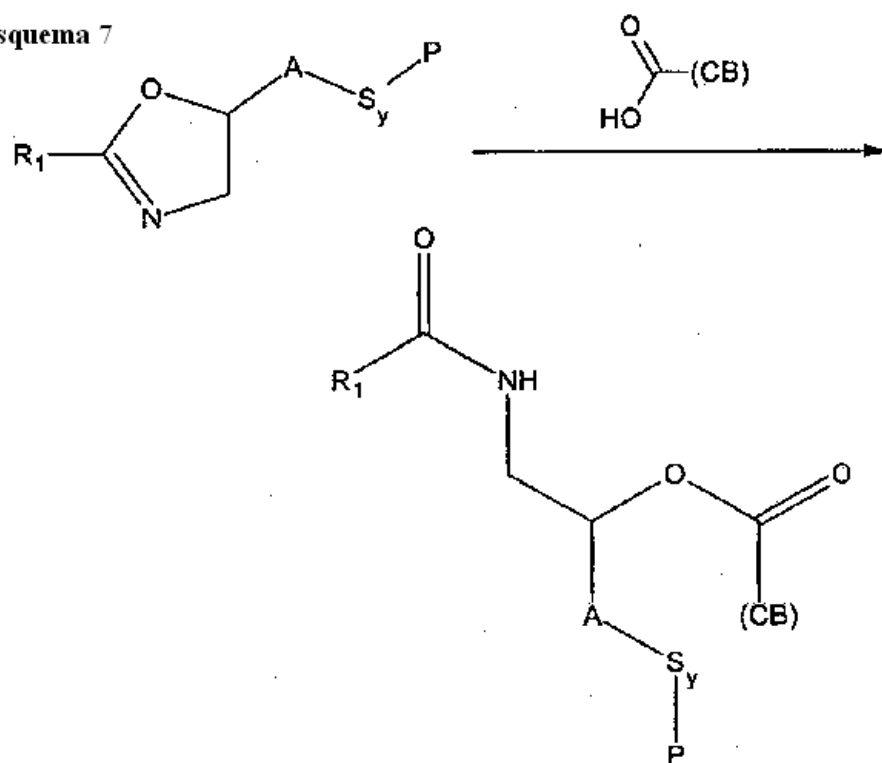
Esquema 5



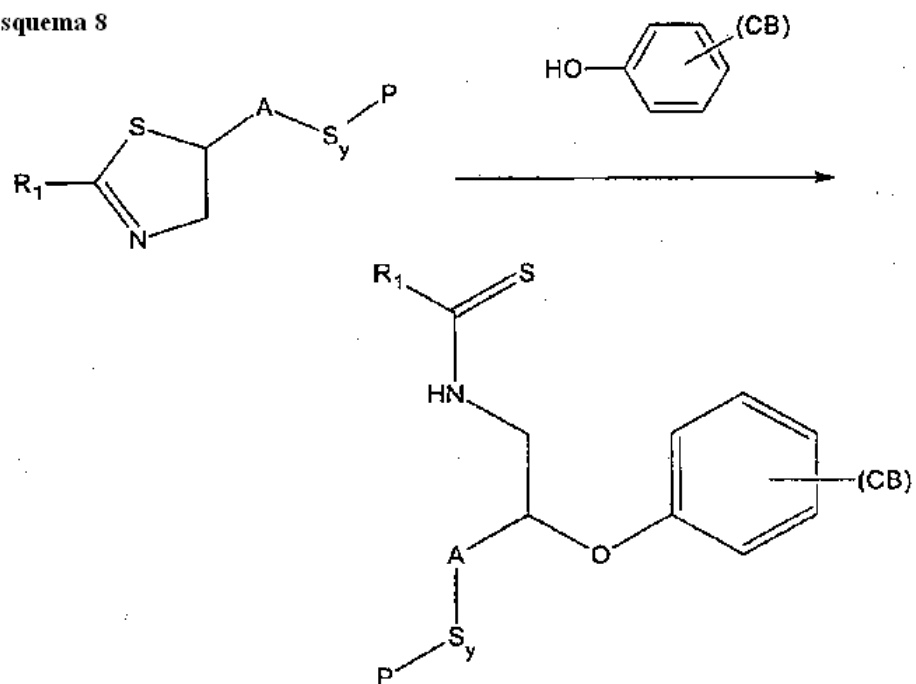
Esquema 6



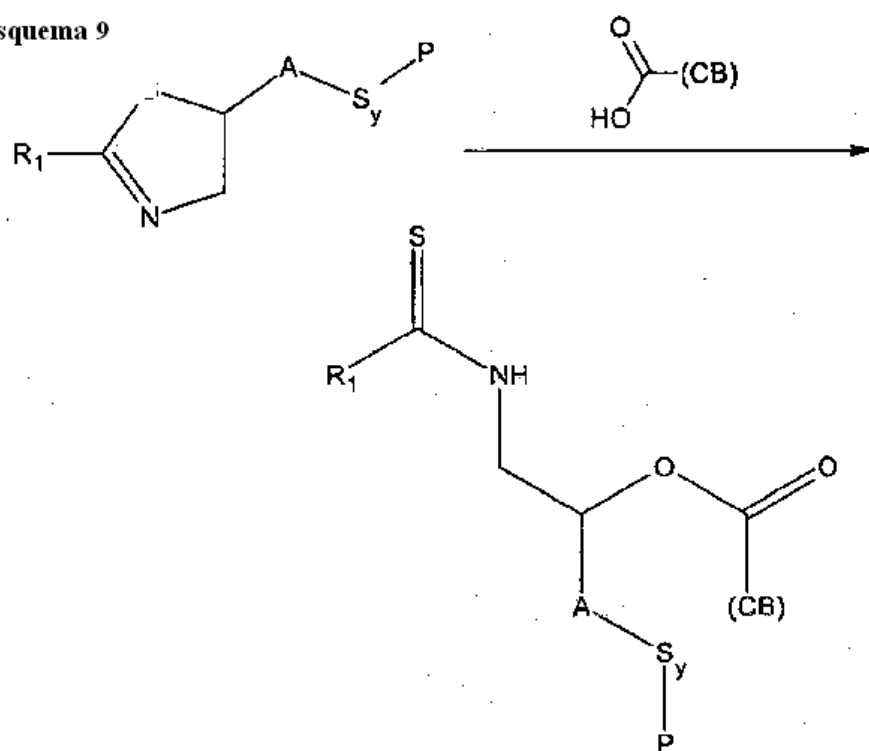
Esquema 7



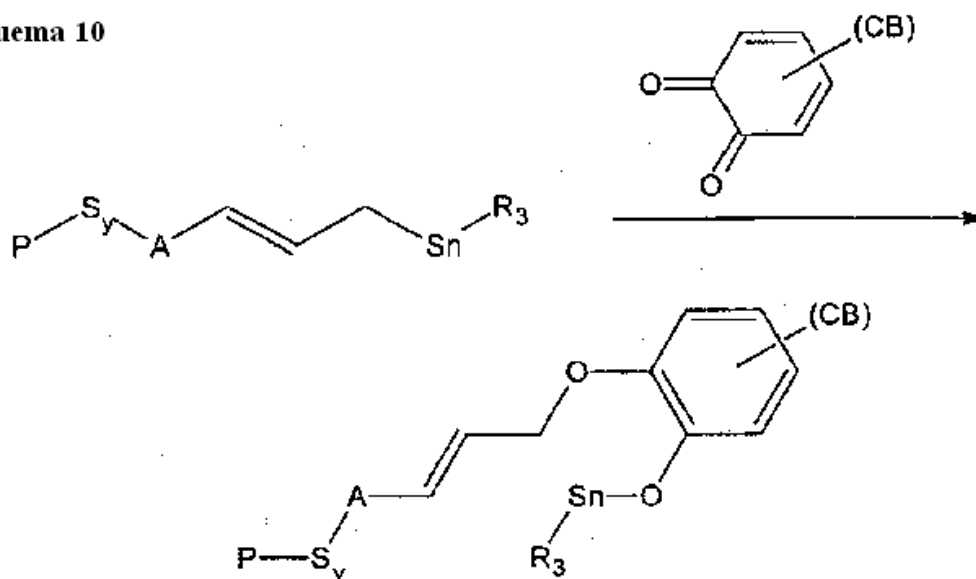
Esquema 8



Esquema 9



Esquema 10



En cada una de las reacciones que se ilustran por medio de los Esquemas 2-10, se puede unir más de una molécula de B-A-S_x-N a una partícula de agente de relleno de negro de carbono o agregado si están presentes múltiples grupos reactivos sobre el agregado o partícula de agente de relleno. Además, se pueden mezclar otras sustancias con los grupos superficiales reactivos de B-A-S_x-N con negro de carbono y se pueden unir a lo largo de la estructura molecular del polímero por medio de la reacción de B con el polímero. Por ejemplo, las sustancias de relleno minerales tales como sílice, talco, caolín, arcilla, óxidos metálicos, hidrato de aluminio, mica tienen dichos grupos superficiales reactivos, y estas sustancias de relleno se pueden emplear en forma de mezclas que contienen negro de carbono.

Como se ilustra en el Esquema 1 anterior, se puede producir un polímero modificado por medio de la puesta en contacto de un polímero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, como se ha descrito anteriormente, para formar un grupo modificado. La cantidad de compuesto B-A-S_x-N puede variar de 0,1 a 30 por ciento en peso calculado en base al peso de polímero objeto de modificación. Alternativamente, la cantidad de compuesto B-A-S_x-N puede variar de 0,5 a 10 por ciento en peso del polímero. De manera adicional, la cantidad de compuesto B-A-S_x-N puede variar de 1 a 8 por ciento en peso del polímero. Se puede llevar a cabo la reacción de modificación en disolución, o en condiciones de ausencia de disolvente (reacción en estado sólido). Se puede añadir el compuesto B-A-S_x-N a los cauchos por medio de cualquier técnica convencional, tal como molienda o en un mezclador de Banbury.

Por ejemplo, se puede obtener un polímero modificado en cualquier momento después de la polimerización, tal como por medio de la adición del compuesto B-A-S_x-N al cemento obtenido a partir de la polimerización, por medio de pulverización del compuesto sobre el grumo polimérico seco o por medio de adición del compuesto a una composición polimérica con el polímero antes de o al mismo tiempo que la adición del agente de relleno.

De este modo, un método para favorecer la dispersión del agente de relleno en una composición polimérica puede comprender las etapas de: (a) modificar un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular por medio de reacción del polímero con un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N para formar un polímero modificado, y (b) hacer reaccionar el polímero modificado con un agente de relleno que comprende un grupo superficial que se puede unir al resto B del compuesto.

En otro ejemplo, un método para favorecer la dispersión del agente de relleno en una composición polimérica puede comprender la etapa de mezclar juntos (i) un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N; y (iii) un agente de relleno que comprende un grupo superficial que se puede unir al resto B del compuesto.

Las composiciones elastoméricas vulcanizables de acuerdo con la invención comprenden un elastómero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; una cantidad de reducción de histéresis de un compuesto que tiene una fórmula B-A-S_x-N, por ejemplo, de 0,1 a 30 por ciento en peso del elastómero; un agente de relleno que comprende un grupo superficial que se puede unir al resto B del compuesto; y un agente de curado. La expresión agente de curado, según se usa en la presente memoria, significa un envase de curado que contiene azufre y aceleradores comúnmente usados en las composiciones de caucho vulcanizable con azufre. El agente de relleno es negro de carbono o una mezcla de negro de carbono con otro agente de relleno que tiene un grupo superficial que se puede unir al resto B del compuesto. En un ejemplo, se añade el compuesto B-A-S_x-N en el lote maestro que contiene el elastómero y el agente de relleno. En otro ejemplo, se puede llevar a cabo la pre-

reacción del compuesto B-A-S_x-N con el elastómero para formar un elastómero modificado, como se ha descrito anteriormente. En otro ejemplo, el compuesto B-A-S_x-N se puede hacer reaccionar con el elastómero y el agente de relleno por medio de adición de una etapa de re-molienda o una etapa de mezcla final.

- De este modo, el método para preparar la composición elastomérica vulcanizada puede comprender las etapas de
- 5 (a) mezclar juntos (i) un elastómero que contiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, (iii) un agente de relleno que comprende un grupo superficial que se puede unir al resto B del compuesto, y (iv) un agente de curado; y (b) curar la composición.

- Un método para preparar la composición elastomérica vulcanizada puede comprender las etapas de: (a) mezclar juntos (i) un elastómero modificado preparado haciendo reaccionar un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular con un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, (ii) una carga que comprende un grupo superficial que se puede unir al resto B del compuesto, y (iii) un agente de curado; y (b) curar la composición.
- 10

- La composición elastomérica vulcanizable resultante, una vez que han tenido lugar las reacciones de B-agente de relleno, comprende (a) el producto de reacción de (i) un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, (ii) un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, y (iii) un agente de relleno que comprende un grupo superficial unido al resto B del compuesto; y (b) un agente de curado.
- 15

- Los polímeros de dieno conjugados, o copolímeros o terpolímeros de monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos monovinílicos, se pueden utilizar como 100 partes del caucho en el compuesto de la banda de rodadura, o se pueden mezclar con cualquier caucho de banda de rodadura empleado de forma convencional, caucho sintético y sus mezclas. Dichos cauchos se conocen bien en la técnica e incluyen caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de silicona, los fluoroelastómeros, caucho acrílico de etileno, copolímero de acetato etilen vinílico, cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno-propileno. Cuando se mezcla la composición elastomérica vulcanizable de la presente invención con cauchos convencionales, las cantidades pueden variar con un límite inferior que comprende de diez por ciento a 20 por ciento en peso del caucho total. La cantidad mínima depende principalmente de las propiedades físicas deseadas.
- 20
 - 25

- La composición elastomérica vulcanizable se puede someter a formación de compuestos con sustancias de relleno de refuerzo, tales como negro de carbono o una mezcla de negro de carbono y otro agente de relleno. Se puede usar cualquier forma de negro de carbono. El negro de carbono puede estar presente en cantidades que varían de 0 phr a 100 phr. De manera alternativa, se puede someter el negro de carbono a formación de compuesto s a una cantidad de 5 a 80 phr y, de manera adicional, se puede usar una cantidad de 20 a 70 phr. Los negros de carbono pueden incluir cualesquiera negros de carbono producidos comercialmente y disponibles de manera común. Por ejemplo, también se pueden usar negros de carbono que tienen un área superficial de al menos 20 m²/g hasta 200 m²/g y, de manera adicional, negros de carbono que tengan áreas superficiales de al menos 35 m²/g hasta 200 m²/g. Los valores de área superficial son los determinados por medio del ensayo ASTM D-1675 que usa la técnica de bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB).
- 30
 - 35

- Entre los negros de carbono están negro de horno, negros de conducto y negros de humo. De manera más específica, ejemplos de negros de carbono incluyen negros de horno de super abrasión (SAF), negros de horno de abrasión elevada (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno finos (FF), negros de horno de super abrasión intermedios (ISAF), negros de horno de semi-refuerzo (SRF), negros de conducto de procesamiento medio, negros de conducto de procesamiento intenso y negros de conducto de conducción. Otros negros de carbono que se pueden usar incluyen negros de acetileno. Los negros de horno típicos que se usan incluyen N110, N121, N220, N231, N242, N293, N299, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N472, N539, N472, N539, N550, N660, N683, N754, y N765. También se pueden usar negros de horno oxidados. Se pueden oxidar los negros de carbono usando cualquier técnica convencional apropiada tal como oxidación por medio de ozono, dicromato o ácidos oxidantes. Por ejemplo, se pueden usar negros de carbono oxidados usando ácidos oxidantes u ozono. Ejemplos de métodos apropiados para producir negros de carbono oxidados se divulgan en las patentes de EE.UU. Nos. 3.914.148; 4.075.140; y 4.075.157. Dependiendo del uso particular del compuesto, se puede seleccionar el negro de carbono apropiado. Se pueden usar mezclas de dos o más negros anteriores para preparar los productos de la presente invención. El negro de carbono utilizado en la preparación de los vulcanizados de la invención puede estar en forma de pellas o en forma de masa floculante no sometida a formación de pellas. Se puede emplear negro de carbono no sometido a formación de pellas para contribuir a lograr la mezcla uniforme.
- 40
 - 45
 - 50

- Las composiciones elastoméricas vulcanizables pueden también contener aditivos de procesamiento adicionales y aditivos de caucho convencionales que incluyen, por ejemplo, sustancias de relleno adicionales, plastificantes, antioxidantes, activadores, retardadores, aceleradores, pigmentos, agentes de curado, aditivos de procesamiento tales como aceites y resinas, incluyendo resinas adherentes, pigmentos, ácidos grasos, óxidos de cinc, ceras, antioxidantes, anti-ozonantes y agentes de formación de péptidos. Como se sabe por parte de los expertos en la técnica, dependiendo del uso pretendido del material vulcanizable de azufre y vulcanizado de azufre (cauchos), los aditivos mencionados anteriormente están seleccionados y se usan comúnmente en cantidades convencionales, usando procedimientos y el equipamiento de mezcla de caucho convencional. Dichas composiciones elastoméricas,
- 55
 - 60

cuando se vulcanizan usando condiciones de vulcanizado de caucho convencionales, exhiben histéresis reducida, lo que significa un producto que tiene un rebote mejorado, menor resistencia a la rodadura y una acumulación de calor menor cuando se someten a tensión mecánica. Se prevén productos que incluyen neumáticos, correas de transmisión, etc. Por supuesto, la menor resistencia a la rodadura es una propiedad útil para los neumáticos, neumáticos de dibujo tanto radial como oblicuo y de este modo, las composiciones elastoméricas vulcanizables de la presente invención se pueden utilizar para formar cubiertas para dichos neumáticos. Los neumáticos pueden fabricarse de acuerdo con las construcciones divulgadas en las patentes de EE.UU. Nos. 5.866.171; 5.876.527; 5.931.211; y 5.971.046. La composición también se puede usar para formar otros componentes elastoméricos tales como sub-cubiertas, paredes laterales, espumas de pliegues para carrocerías, sustancias de relleno para talones de neumáticos y similares.

De este modo, los ejemplos incluyen vulcanizados de las composiciones de caucho vulcanizables descritas anteriormente, y un neumático que comprende al menos un componente que comprende una composición elastomérica vulcanizada que comprende el producto de reacción de un elastómero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular, un agente de relleno que comprende negro de carbono o mezclas de negro de carbono y otras sustancias de relleno, un agente de curado y un compuesto de fórmula B-A-S_x-N. Por ejemplo, el componente de neumático puede ser una cubierta de neumático.

Las cantidades típicas de resinas adherentes, si se usan, comprenden de 0,5 a 10 phr, normalmente de uno a 5 phr. Las cantidades típicas de coadyuvantes de formación de compuestos comprenden de uno a 50 phr. Dichos coadyuvantes de formación de compuestos pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos y/o parafinicos.

Ejemplos representativos de los antidegradantes que pueden estar presentes en la composición de caucho incluyen monofenoles, bisfenoles, tiobisfenoles, polifenoles, derivados de hidroquinona, fosfatos, mezclas de fosfatos, tioésteres, naftilaminas, difenol aminas así como también otros derivados de diaril amina, parafenilen diaminas, quinolinas y aminas mezcladas. Generalmente, los antidegradantes se usan en una cantidad que varía de 0,1 phr a 10 phr. Alternativamente, los antidegradantes se pueden usar en un intervalo de 0,5 a 6 phr. Por ejemplo, las cantidades típicas de antioxidantes comprenden de 0,1 a 5 phr. Los antioxidantes representativos puede ser, por ejemplo, difenil-p-fenilendiamina y otros, tales como por ejemplo, los divulgados en Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344 a 346. Las cantidades típicas de anti-ozonantes pueden comprender de 0,1 a 5 phr.

Las cantidades típicas de ácidos grasos, si se usan, que pueden incluir ácido esteárico, ácido palmítico, ácido linoleico o una mezcla de uno o más ácidos grasos, pueden comprender de 0,5 a 3 phr. Las cantidades típicas de ceras comprenden de uno a 2 phr. Con frecuencia, se usan ceras microcristalinas. Las cantidades típicas de agentes de formación de péptidos, si se usan, comprenden de 0,1 a 1 phr. Los agentes típicos de formación de péptidos pueden ser, por ejemplo, pentaclorotiofenol y disulfuro de dibenzamidodifenilo. Se puede usar pentaclorofenol, por ejemplo, en una cantidad que varía de 0,1 a 0,4 phr. De manera alternativa, se puede usar pentaclorofenol en un intervalo de 0,2 a 0,3 phr.

Ejemplos representativos de aceites de procesamiento que se pueden usar en la composición de caucho de la presente invención incluyen Black Oil (un aceite nafténico con aditivos que tiene un contenido aromático policíclico menor que 3 %, comercializado bajo la presente designación por Ergon), resinas aromáticas alifáticas-nafténicas, polietilen glicol, aceites de petróleo, plastificantes de éster, aceites vegetales vulcanizados, alquitrán de pino, resinas fenólicas, resinas de petróleo, ésteres poliméricos y resinas. Estos aceites de procesamiento se pueden usar en una cantidad convencional que varía de 0 a 50 phr. De manera alternativa, se pueden usar los aceites de procesamiento en un intervalo de 5 a 25 phr.

Se entiende fácilmente por parte de los expertos en la técnica que la composición de caucho se podría someter a formación de compuestos por medio de métodos generalmente conocidos en la técnica de formación de compuestos de caucho, tales como mezcla de varios polímero(s) vulcanizable(s) con los materiales aditivos comúnmente usados tales como, por ejemplo, agentes de curado, activadores, retardadores y aceleradores.

Se pueden someter los compuestos de caucho reforzados a curado de forma convencional con agentes de vulcanizado conocidos, tales como azufre y aceleradores. La modificación de los polímeros y el agente de relleno que se une de acuerdo con la presente invención no afecta de manera apreciable a los tiempos de curado y, de este modo, se pueden someter los compuestos de caucho a curado durante un tiempo convencional. Cuando se usa un agente de vulcanizado, la cantidad de agente usado es de 0,1 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso del material de caucho. De manera alternativa, la cantidad de agente de vulcanizado usada puede ser de 0,1 a 3 partes en peso, basado en 100 partes en peso del material de caucho, y, de manera adicional, se puede usar un intervalo de 0,1 phr a 2 phr. Los agentes de vulcanizado se pueden usar solos o en combinación. Los polímeros de curado o reticulados se denominan como vulcanizados para los fines de la presente divulgación. Para una divulgación general de agentes de vulcanizado apropiados, se puede hacer referencia a Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., Wiley Interscience, N.Y., 1982. Vol. 20, pp 365 a 468, en particular "Vulcanization Agents and Auxiliary Materials", pp. 390 a 402.

Óxido de cinc y ácido esteárico se usan de forma convencional para vulcanizar elastómeros. Generalmente, se usa óxido de cinc en una cantidad convencional que varía de 0,5 a 5 phr. Generalmente, se usa ácido esteárico en una cantidad convencional que varía de 1 a 4 phr.

El vulcanizado se lleva a cabo en presencia de un agente de vulcanizado de azufre. Ejemplos de agentes de vulcanizado de azufre apropiados incluyen azufre soluble de "agentes de preparación de caucho", agentes de vulcanizado donantes de azufre, tales como disulfuro de amina, polisulfuro polimérico o aductos de olefina de azufre; y azufre polimérico insoluble. Los agentes de vulcanizado de azufre pueden ser una mezcla de azufre polimérico soluble e insoluble. Los agentes de vulcanizado de azufre se usan en una cantidad de 0,1 a 10 phr. Alternativamente, los agentes de vulcanizado de azufre se pueden usar en una cantidad que varía de 1,5 a 5 phr y, de manera adicional, los agentes de vulcanizado pueden variar de 1,5 a 3,5 phr.

Se usan aceleradores para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para el vulcanizado y para mejorar las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de vulcanizado usados en la presente invención no se encuentran particularmente limitados. Ejemplos representativos de los aceleradores convencionales son aminas, guanidinas, tioureas, tioles, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantanos. Ejemplos adicionales incluyen aceleradores de vulcanizado de tiazol, tales como 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de benzotiazol, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS), N-terc-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS); y aceleradores de vulcanizado de guanidina, tales como difenilguanidina (DPG). La cantidad usada de acelerador de vulcanizado puede ser de 0,1 a 10 phr. Alternativamente, los aceleradores de vulcanizado se pueden añadir en cantidades que varían de 0,1 phr a 5 phr, o de 0,2 a 0,3 phr.

La composición elastomérica vulcanizable de la presente invención se puede obtener por medio de molienda de los componentes usando un aparato de molienda, tal como un molino, un mezclador interno, y similares durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficientemente elevada para lograr las propiedades físicas deseadas del compuesto resultante. La mezcla de la composición vulcanizable elastomérica se puede conseguir por medio de métodos conocidos por los expertos en la técnica de mezcla de caucho. Por ejemplo, los ingredientes se pueden mezclar en dos o más etapas, que consisten al menos en una etapa de "lote maestro" (que comprende mezclar el elastómero, con al menos una parte del negro de carbono y/o sílice y otros ingredientes); y una "etapa final", en la que normalmente se añaden los agentes de curado. También puede haber una etapa de mezcla en la cual se somete la mezcla a re-molienda sin la adición de ingredientes. El compuesto de B-A-S_x-N se puede añadir en cualquier etapa del proceso de mezcla.

La temperatura de mezcla puede variar de etapa a etapa. No obstante, para los fines de los ejemplos divulgados en la presente memoria, el compuesto B-A-S_x-N, el elastómero y el agente de relleno se pueden mezclar a una temperatura de mezcla de 60 °C a 200 °C. Alternativamente, el elastómero y el agente de relleno se pueden mezclar a una temperatura de mezcla de 90 °C a 190 °C, y de manera adicional, de 120 °C a 180 °C. En un ejemplo, se puede añadir una parte del agente de relleno y/o del compuesto B-A-S_x-N al elastómero en la etapa de lote maestro, y se puede añadir el resto en la etapa de re-molienda.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación del compuesto B-A-S_x-N ejemplar y de composiciones elastoméricas que contienen el compuesto.

Ejemplo A

Síntesis de bis-[2-(2-oxazolinil)-fenil]-disulfuro (2OPD)

Se colocó a reflujo una mezcla de 20 g de 2,2'-tio-bis-(ácido benzoico) (65 mmol) en 28,6 ml de cloruro de tionilo (390 mmol) durante 12 horas y posteriormente se filtró. Se secó el filtrado usando un evaporador rotatorio y se recogieron 15,0 g de polvo de 2,2'-ditio-bis-(cloruro de benzoilo) (44 mmol). El rendimiento para esta reacción fue de 68%.

Posteriormente, se mezcló el cloruro de 2,2'-ditio-bis-(benzoilo) en 300 ml de cloroformo. Se añadió, gota a gota con agitación, una disolución mantenida a 0 °C que comprendía 10,7 g de 2-aminometanol (175 mmol) en 200 ml de cloroformo a esta mezcla. Tras completar la adición, se agitó la mezcla resultante a 25 °C durante 2 horas, tiempo durante el cual se formó un precipitado. Se recogió el precipitado por medio de filtración y se lavó con 200 ml de agua. Después, se secó el precipitado dando lugar a un polvo marrón claro. Se recogieron 13,5 g de 2,2'-ditio-bis-[N-(hidroxietil)-benzamida] (34 mmol) dando lugar a un rendimiento de 77 %.

Posteriormente, se añadieron gota a gota 15 ml de cloruro de tionilo (204 mmol) con agitación al polvo de 2,2'-ditio-bis-[N-(hidroxietil)-benzamida]. Se vertió esta mezcla en 150 ml de éter y se formó un precipitado de color blanco. Posteriormente, se filtró el precipitado y se disolvió en agua. A continuación, se neutralizó el precipitado disuelto con hidróxido de sodio de 20 % frío y se sometió a extracción con cloroformo. Se secó el extracto de cloroformo y se recristalizó con hexano. Se recogieron 7 g de bis[2-(2-oxazolinil)-fenil]-disulfuro (20 mmol) dando lugar a un rendimiento de 59 %. El rendimiento total para la síntesis fue de 15 %.

Ejemplo B

5 Para determinar el efecto de 2 OPD sobre las propiedades de histéresis de caucho, se prepararon cuatro composiciones de formación de compuestos de caucho que contenía SBR en disolución, negro de carbono y otros ingredientes típicos de formación de compuestos. Como se muestra en la Tabla 1, se prepararon dos composiciones que contenían 2 OPD (E1 y E2) y una composición de comparación (C2) que contenía un aditivo disponible comercialmente (Sumifine® 1162, disponible en Sumitomo Chemical Company) conocida por reducir la histéresis en el caucho natural.

Tabla 1: Formulaciones de Formación de Compuestos

	Composición ^a			
	C ₁	E ₁	E ₂	C ₂
Mezcla madre				
Polímero ^b	100	100	100	100
Negro de Carbono ^c	50	50	50	50
Aceite Aromático	15	15	15	15
Ácido esteárico	2	2	2	2
6PPD ^d	1	1	1	1
2OPD	-	1,42 ^e	2,84 ^f	-
Sumifine 1162	-	-	-	2,55 ^g
Final				
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0
DPG ^h	0,5	0,5	0,5	0,5
TBBS ⁱ	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	1,3	1,3	1,3	1,3
^a phr ^b Disolución de SBR 35% de estireno, 14% vinilol, 20 phr de aceite aromático ^c N339 ^d N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiamina (antioxidante) ^e 4 mmol ^f 8 mmol ^g 8 mmol ^h difenilguanidina (DPG) ⁱ N-terc-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS)				

10 Para determinar las propiedades de las composiciones de la Tabla 1, se llevaron a cabo varios ensayos incluyendo la Viscosidad de Mooney; propiedades de tracción; y tensión, incluyendo tan de delta (tan δ), módulo de pérdida (G'), y efecto Payne ($\Delta G'$). La Tabla 2 muestra los resultados de ensayo. Se llevó a cabo la medición de Viscosidad de Mooney (medida antes del recocido) a 130 °C usando un rotor grande, y se registró como el momento de la fuerza cuando el rotor había rotado durante cuatro minutos. Se pre-calentó la muestra a 130 °C durante un minuto antes de

15 arrancar el rotor. Se midieron las propiedades de tracción para la materia prima curada usando el procedimiento convencional descrito en ASTM-D 412 a temperatura ambiente y 100 °C. Las muestras de ensayo de tracción fueron anillos con un diámetro de 1,3 mm y un espesor de 1,9 mm. Se usó una longitud de calibre de 25,4 mm para calcular las propiedades de tracción. Para determinar si la histéresis se había reducido, se midieron tan δ y G' a una tensión de 5 % y $\Delta G'$ a un valor de 0,1 a 20 % de tensión usando un reómetro ARES-A a 50 °C y 15 Hz. También se

midieron $\tan \delta$ y G' durante una rampa de temperatura a una tensión constante de 2% y 15 Hz (los valores para 25°C, 50°C, y 75°C se muestran en la Tabla 2).

Tabla 2: Comparación de las Propiedades de la Composición

	Composición^a			
	C₁	E₁	E₂	C₂
Viscosidad de Mooney				
ML1+4/130°C	47	44	42	108
Tracción de Anillo @ RT				
M50 (MPa)	1,30	1,58	1,89	1,38
M300 (MPa)	9,51	12,65	15,25	8,20
Tb (MPa)	18,93	17,81	16,00	17,60
EB (%)	499	391	315	532
Tracción de Anillo @ 100°C				
M50 (MPa)	0,95	1,22	1,45	0,99
M300 (MPa)	4,00	5,84	7,45	3,58
Tb (MPa)	9,85	7,54	7,79	8,83
EB (%)	375	238	207	361
Desviación de tensión (50°C, 15 Hz)				
G' de tensión de 5,0 % (MPa)	2,84	3,50	3,99	3,82
$\tan \delta$	0,211	0,206	0,189	0,200
$\Delta G'$ [tensión de 0,1-20%] (MPa)	2,898	3,940	4,200	4,422
Rampa de temperatura (tensión de 2%, 15 Hz)				
25°C G' (MPa)	5,11	6,33	7,37	6,66
$\tan \delta$	0,229	0,196	0,176	0,202
50°C G' (MPa)	3,82	4,92	5,87	5,15
$\tan \delta$	0,191	0,164	0,145	0,176
75°C G' (MPa)	3,17	4,04	4,86	4,31
$\tan \delta$	0,166	0,160	0,155	0,170

5 Tan δ es una medición de la proporción de la pérdida de módulo de la composición con respecto al módulo de almacenamiento y se ha comprobado que cuanto menor es la magnitud de tan δ a 50 °C, menor es la histéresis de la composición. Como se puede observar a partir de los resultados que se recogen en la Tabla 2, los cauchos sometidos a formación de compuesto con 2OPD mostraron valores menores de Viscosidad de Mooney, valores similares de tracción de anillo (ambos a temperatura ambiente y 100 °C), y menor histéresis (menor tan δ) en comparación con las composiciones C₁ y C₂. Una mejor Viscosidad de Mooney indica una mejor aptitud de procesado. Valores similares de tracción de anillo para los cauchos sometidos a formación de compuesto con 2OPD indica que las composiciones tienen resistencias mecánicas similares. Valores menores de tan δ a 50 °C para los cauchos sometidos a formación de compuesto con 2OPD indican una resistencia a la rodadura mejorada en las cubiertas de neumático fabricadas con estas composiciones.

10 En resumen, la adición de un compuesto B-A-S_x-N ejemplar, 2OPD, a las composiciones de caucho dió como resultado una menor histéresis, que indica una resistencia mejorada a la rodadura en las cubiertas de los neumáticos que usan los compuestos de B-A-S_x-N.

15 La presente descripción escrita usa ejemplos para divulgar la invención, incluyendo el mejor modo, y también permite a la persona experta en la técnica preparar y usar la invención. El alcance patentable de la invención se define por medio de las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que se les ocurran a los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; y un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, en la que:

5 B es un resto que contiene azufre u oxígeno azaheterocíclico, o un resto de alilestaño;

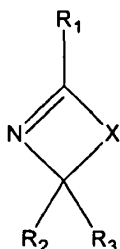
S_x es un polisulfuro, en el que x está entre 2 y 10;

A es un átomo de enlace o un grupo que forma un puente entre B y S_x; y

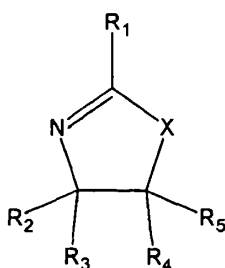
N es un grupo de formación de bloques.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que N es A-B.

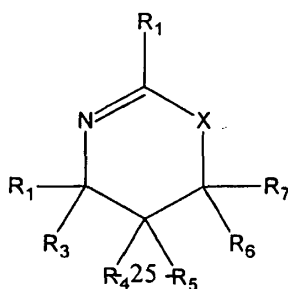
10 3. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el resto que contiene azufre u oxígeno azaheterocíclico está seleccionado entre el grupo que consiste en las fórmulas I-III:



I



II



III

15 en la que X es oxígeno o azufre; en la que cada uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, y R₇ es de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀ lineal o ramificado,

un grupo arilo C₆-C₂₀ lineal o ramificado, un grupo alquilarilo C₇-C₂₀ lineal o ramificado, o A.

4. Un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, en la que:

B es un resto de alilestaño;

20 S_x es un polisulfuro, en el que x está entre 2 y 10;

A es un átomo de enlace o un grupo que forma un puente entre B y S_x; y

N es un grupo de formación de bloques;

en el que el resto de alilestaño comprende la fórmula $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Sn}(\text{R}_8)_3$, en la que R_8 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, o un grupo alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, o sus mezclas; o

5 B-A-S_x-N es bis-[2-(2-oxazolinil)-fenil]-disulfuro.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o el compuesto de la reivindicación 4, en la que la composición o el compuesto se incorporan en un neumático.

10 6. Un método para favorecer la dispersión del agente de relleno en una composición polimérica, que comprende mezclar juntos (i) un polímero que tiene enlaces carbono-carbono insaturados en su estructura molecular; (ii) un compuesto que tiene la fórmula B-A-S_x-N, en la que B es un resto que contiene azufre u oxígeno azaheterocíclico, o un resto de alilestaño; S_x comprende un polisulfuro en el que x es de 2 a 10; A es un átomo de enlace o un grupo que forma un puente entre B y S_x; y N es un grupo de formación de bloques; y (iii) un agente de relleno que tiene un grupo superficial que se une al resto B del compuesto, en el que el agente de relleno es negro de carbono o una mezcla de negro de carbono y un agente de relleno mineral.

15 7. El método de la reivindicación 6, en el que la cantidad del compuesto que tiene la fórmula-A-S_x-N es de 0,1 por ciento a 30 por ciento en peso del elastómero.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, en el que el compuesto es bis-[2-(2-oxazolinil)-fenil]-disulfuro.

20 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6, 7 ó 8, en el que el agente de relleno mineral es sílice, talco, caolín, arcilla, óxidos metálicos, aluminio hidratado, mica o sus mezclas.