

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 231**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/00** (2006.01)  
**C08L 23/22** (2006.01)  
**C08L 23/26** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08L 9/06** (2006.01)  
**C08L 9/02** (2006.01)  
**C08L 91/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2009 E 09771135 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2294127**

54 Título: **Composiciones de caucho que incluyen derivados de poliisobutileno funcionalizado con metal y métodos para preparar tales composiciones**

30 Prioridad:

**26.06.2008 US 75915**

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

**09.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, XIAORONG y  
FOLTZ, VICTOR J.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 582 231 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

Composiciones de caucho que incluyen derivados de poliisobutileno funcionalizado con metal y métodos para preparar tales composiciones

### Campo

- 5 La presente descripción se refiere en general a una composición de caucho. Más particularmente, la presente descripción se refiere a una composición de caucho de aceite reducido que comprende un sustituto de aceite.

### Antecedentes

- 10 En la industria de los neumáticos, las composiciones de caucho se modifican por ingeniería para tener un equilibrio de propiedades; por ejemplo, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro, resistencia a la rodadura, tracción y manipulación. Por lo general, modificar una composición para mejorar una o más de estas cualidades hace difícil mantener al menos una de las demás cualidades. Aunque la mejora en cualidades tales como tracción, resistencia a la tracción, y resistencia al desgarro es altamente deseable, mantener una baja resistencia a la rodadura también es muy importante, particularmente con el aumento de los precios del combustible y otras preocupaciones en los últimos años. De ese modo, son altamente deseables aditivos que mejoren las características de tracción y/o de resistencia a la tracción y resistencia al desgarro de los neumáticos y que también mantengan un nivel comparable de resistencia a la rodadura.

### Sumario

Una composición incluye un caucho de dieno vulcanizable y un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal. En una realización, la composición tiene 15 phr o menos de aceite, incluyendo nada de aceite. En una realización, la composición también incluye una carga de refuerzo.

- 20 Una composición de banda de rodadura incluye una carga de refuerzo, un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal, una matriz de caucho, un aceite opcional, y uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en negro de humo, agente de vulcanización, acelerador de vulcanización, resina adherente, antioxidante, ácidos grasos, óxido de cinc, cera, peptizante, retardador de vulcanización, activador, aditivo de procesamiento, plastificante, pigmentos y antiozonante.
- 25 Un método de preparación de una composición de caucho incluye las etapas de: combinar un disolvente, una base, y un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno y mezclar para formar la solución A; añadir una fuente de iones metálicos a la solución A y mezclar para formar un producto A, seleccionándose el metal del grupo que consiste en el grupo III y metales de transición; conforme a lo cual el producto A incluye un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal; y combinar el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal con un caucho de dieno.

- 30 El documento WO-A-2007/070063 se refiere a una composición de caucho para neumáticos que comprende un caucho tal como un caucho de bromobutilo y un polímero de poliisobutileno funcionalizado con anhídrido succínico (PIBSA) como adyuvante de procesamiento. La composición comprende además una carga, un aceite de procesamiento distinto del PIBSA y un sistema de vulcanización y se usa para la preparación de bandas de rodadura. La composición no comprende ninguna sal de aluminio.

El documento DE-A-199 41 166 describe una composición de caucho que comprende un polibuteno(poliisobutileno) modificado que contiene unidades de repetición de isobutileno en la cadena principal y está funcionalizado por grupos anhídrido de ácido. La composición de caucho comprende además cargas, plastificantes, aceites y agentes de reticulación y se usa para la preparación de neumáticos. El poliisobutileno no se modifica con sales de aluminio.

- 40 El documento DE-A-103 21 734 desvela un proceso para la preparación de derivados aniónicos que tienen metal alcalino como contraión y que se basan en copolímeros que tienen bloques que consisten en poliisobutileno funcionalizado con anhídrido succínico y monoesterificado con un componente de óxido de polialquileno. La invención no desvela la presencia de ninguna sal de aluminio. El documento PL-A-273 943 se refiere a un aditivo para composiciones de caucho en el que el aditivo contiene una mezcla de aceites vegetales y sales de cinc de ácidos grasos.
- 45 La sal de aluminio no consta en los derivados de poliisobutileno.

- Finalmente, JP-A-2006 063094 describe una composición de caucho para bandas de rodadura que comprende 100 partes en peso de un componente de caucho, 10-60 phr de negro de humo, 5-40 phr de un aceite parafínico y que contiene además 0,1-50% en masa de 2-etilhexanoato de aluminio y al menos 0,1% en masa de un ácido graso, cada uno basado en el aceite parafínico. La composición de caucho también contiene 5-50 phr de sílice.
- 50 Sin embargo, los derivados de poliisobutileno no se sugieren como plastificantes.

### Descripción detallada

La adición del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal a una composición de caucho permite la eliminación o la reducción de la cantidad de aceite de procesamiento requerido en la composición de caucho. La composición es útil en la fabricación de artículos de caucho tales como neumáticos con resistencia a la

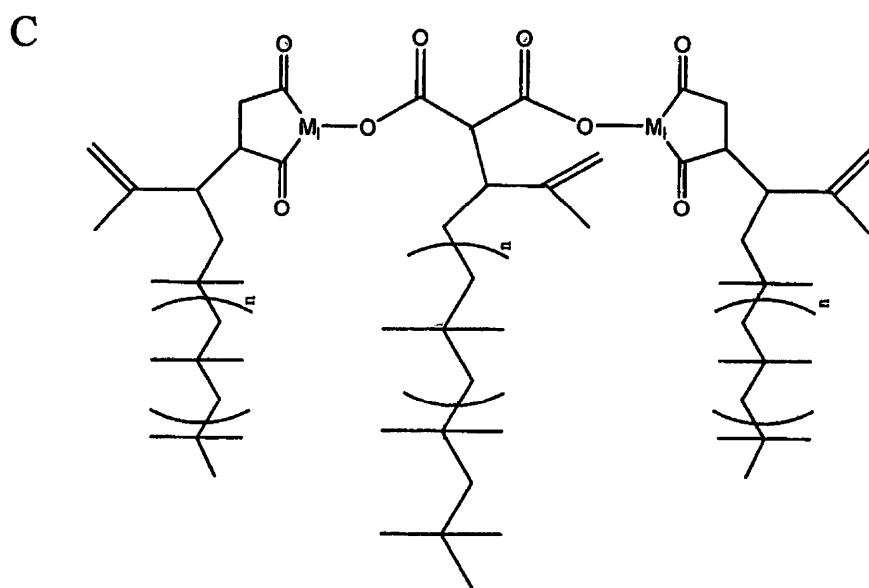
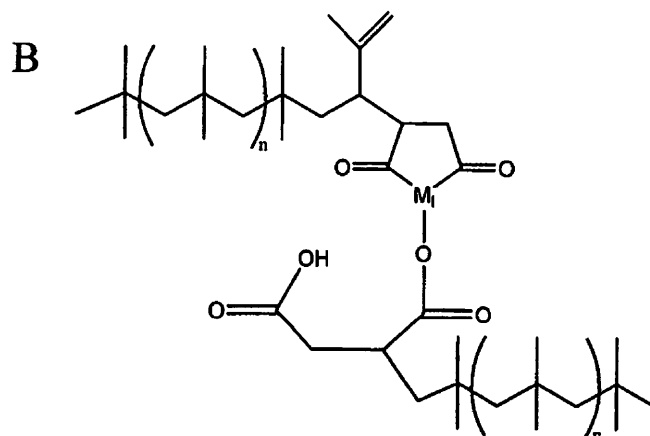
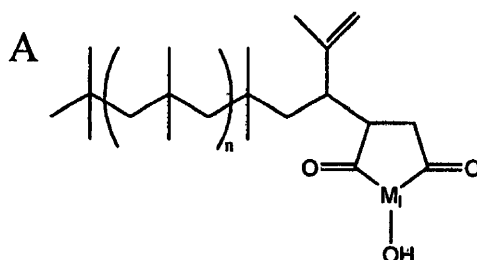
rodadura reducida, tracción en húmedo/nieve y blandura en invierno mejoradas, rigidez dinámica mejorada, resistencia a la tracción mejorada, fácil manipulación, y/o compatibilidad con más estándares medioambientales, entre otras.

5 Se ha de entender en el presente documento que si se menciona un “intervalo” o “grupo” con respecto a una característica particular de la presente invención, por ejemplo, peso molecular, proporción, porcentaje, y temperatura, se refiere e incorpora explícitamente en el presente documento todos y cada uno de los miembros específicos y las combinaciones de subintervalos o subgrupos de los mismos. De ese modo, se ha de entender cualquier intervalo o grupo especificado como una forma abreviada de referirse a todos y cada uno de los miembros de un intervalo o grupo individualmente así como a todos y cada uno de los posibles subintervalos o subgrupos incluidos en los mismos.

10 Como se usa en la presente descripción, el término “phr” se refiere a “partes en peso de un material respectivo por 100 partes en peso de la matriz de caucho”. La expresión “básicamente exento de” significa menos de un 1%.

Sin pretender imponer ninguna teoría, en las realizaciones, el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal contiene al menos tres especies principales (A, B y C). Es difícil purificarlas o separarlas, dado que pueden cambiar de una a otra una vez formadas y cuando se utilizan en las composiciones de caucho objeto. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que cada especie es útil en el compuesto de caucho.

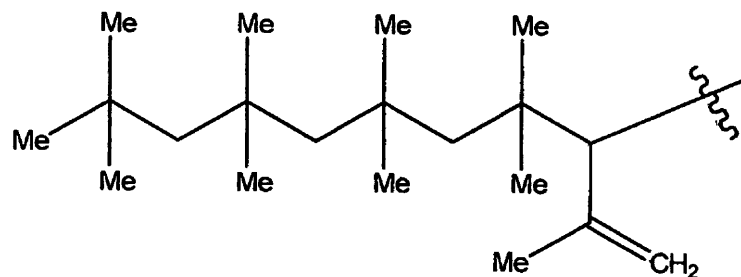
15



La cadena de poliisobutileno del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal comprende generalmente de 4 a 2.000.000 de átomos de carbono, tal como de 8 a 100.000, de 16 a 10.000; y de 20 a 100 átomos de carbono.

- 5 El peso molecular promedio en peso del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal puede ser, por ejemplo, de 500 a 100.000, tal como de 1000 a 50.000, de 500 a 10.000, o de 1000 a 5000. El peso molecular promedio en número del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal puede ser, por ejemplo, de 250 a 100.000, tal como de 500 a 50.000, de 600 a 5000, o de 800 a 2500.

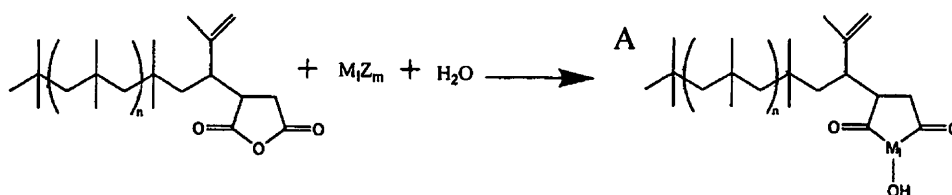
Sin pretender imponer ninguna teoría, en una realización, la cadena de poliisobutileno es de la estructura que se muestra a continuación:



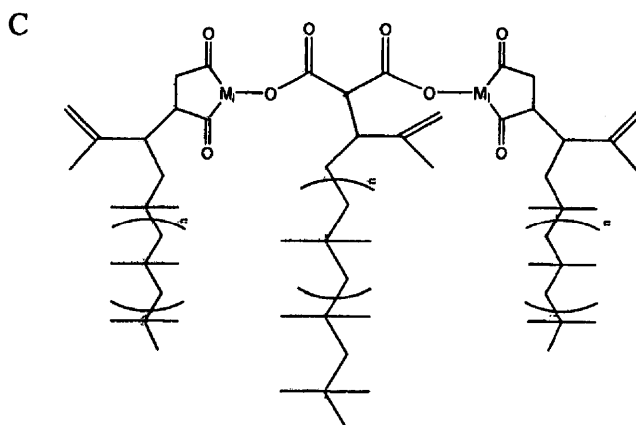
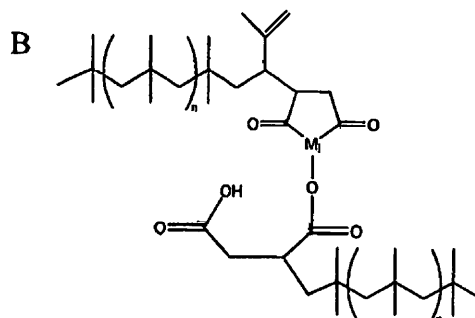
10

en la que Me representa un grupo metilo.

El derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal se puede preparar a partir de la reacción de metátesis entre un donador de ion metálico y un anhídrido succínico de poliisobutileno. Sin pretender imponer ninguna teoría, la reacción es como se muestra a continuación:

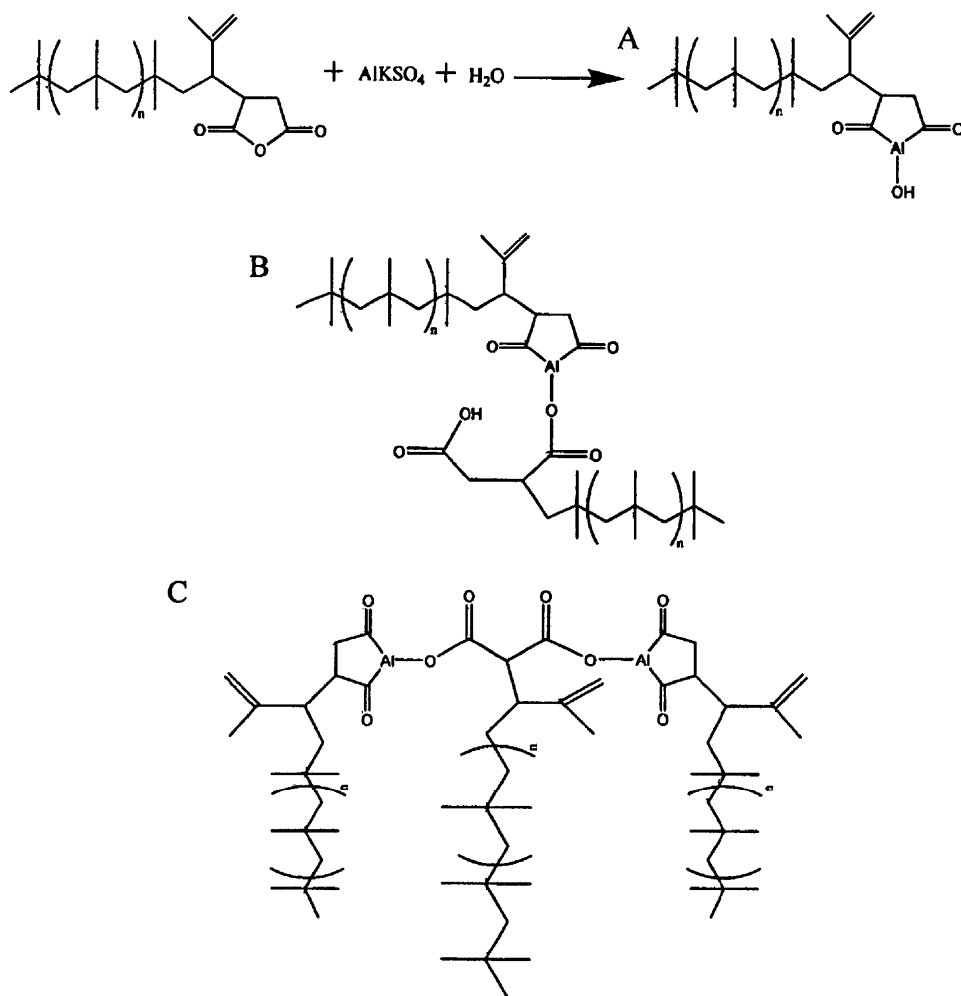


15



en donde  $M_iZ_m$ , es el donador metálico y M es el metal.

En una realización de ejemplo, el donador metálico es sulfato de aluminio y potasio y, sin pretender imponer ninguna teoría, la reacción transcurre como sigue a continuación:



5

En una realización, el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno se puede preparar a partir de la reacción entre poliisobutileno con anhídrido maleico. Los poliisobutilenos se pueden obtener de acuerdo con métodos conocidos mediante polimerización catiónica de isobutileno, donde permanece un doble enlace en la última unidad del monómero incorporada después de la terminación de la cadena del polímero, como se describe en DE-A 27 02 604 y EP-A 0 145 235. También se pueden usar poliisobutilenos que provienen de una polimerización catalizada con  $\text{BF}_3$  como se describe en EP-A 0 628 575. Estos poliisobutilenos contienen una alta proporción de grupos terminales vinilideno ( $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ) y dimetilvinilo ( $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). Los poliisobutilenos que tienen insaturación terminal también se pueden preparar mediante polimerización catiónica viva de isobuteno, como se describe, por ejemplo, en “Carbocationic Macromolecular Engineering”, Kennedy y Ivan, Hauser Publishers, 1992, o en EP-A 713 883. La polimerización se inicia en este caso mediante moléculas iniciadoras adecuadas (inifers), en general haluros terciarios orgánicos tales como cloruro de meta o para-dicumilo, y un ácido de Lewis tal como tetracloruro de titanio. El polímero terminado en halógeno formado se puede deshidrohalogenar por tratamiento con una base tal como terc-butóxido potásico o mediante tratamiento térmico, formando grupos vinilideno ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ) en los extremos de las moléculas. Como alternativa, el polímero terminado en halógeno se puede tratar con aliltrimetilsilano, como resultado de lo cual los extremos de las moléculas quedan terminados con grupos alilo ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), como se describe en EP-A 264 214. El iniciador se puede seleccionar de modo que la cadena de polímero crezca en una dirección o más de una dirección por adición de moléculas de isobuteno, dando como resultado polímeros lineales o con forma de estrella.

En diversas realizaciones, se puede usar poliisobutileno convencional, o poliisobutileno con alto contenido de metilvinilideno en la preparación de los anhídridos succínicos de poliisobutileno. Se puede usar un proceso térmico, de cloración, por radicales libres, catalizado con ácido, o cualquier otro proceso en esta preparación. Algunos ejemplos específicos de anhídridos succínicos de poliisobutileno adecuados son PIBSA producido térmicamente (anhídrido succínico de poliisobutileno) descrito en el documento de patente US-3.361.673; PIBSA producido por cloración descrito en el documento de patente US-3.172.892; una mezcla de PIBSA térmico y producido por cloración descrito en el documento de patente US-3.912.764; PIBSA de alta proporción de succínico descrito en el documento de patente US-4.234.435; PoliPIBSA descrito en los documentos de patente US-5.112.507 y US-5.175.225; PoliPIBSA de alta

30

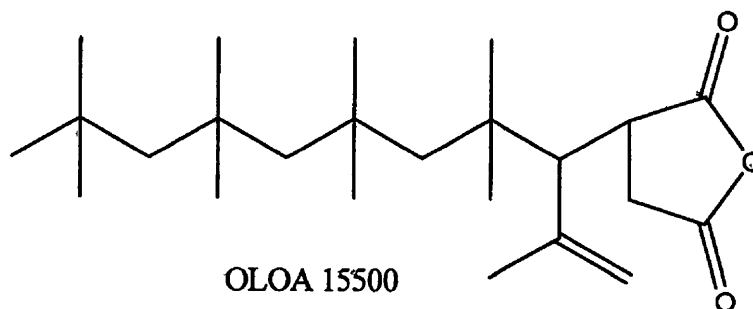
proporción de succínico descrito en los documentos de patente US-5.565.528 y US-5.616.668; PIBSA por radicales libres descrito en los documentos de patente US-5.286.799, US-5.319.030 y US-5.625.004; PIBSA preparado a partir de polibuteno de alto contenido en metilvinilideno descrito en los documentos de patente US-4.152.499, US-5.137.978 y US-5.137.980; PIBSA de alta proporción de succínico preparado a partir de polibuteno de alto contenido de metilvinilideno descrito en el documento de publicación de solicitud de patente europea EP-355 895; PIBSA terpolímero descrito en el documento de patente US-5.792.729; PIBSA ácido sulfónico descrito en el documento de patente US-5.777.025 y el documento de publicación de solicitud de patente europea n.º EP-542 380; y PIBSA purificado descrito en el documento de patente US-5.523.417 y el documento de publicación de solicitud de patente europea EP-602 863.

En realizaciones, el anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal también se puede seleccionar de copolímeros de una olefina con un reactante ácido insaturado que se conocen bien en la técnica, por ejemplo, en los documentos de patente US-3.461.108; US-3.560.455; US-3.560.456; US-3.560.457; US-3.580.893; US-3.706.704; US-3.729.450; US-3.729.451; y US-5.112.507.

PIBSA producido mediante proceso térmico se caracteriza como un monómero que contiene un doble enlace en el producto. Los PIBSA producidos mediante un proceso de cloración se caracterizan como monómeros que contienen un doble enlace, un anillo distinto de un anillo de anhídrido succínico, y/o cloro en el producto. Véase J. Weill y B. Sillion, "Reaction of Chlorinated Polyisobutene with Maleic Anhydride: Mechanism Catalysis by Dichloromaleic Anhydride", Revue de l'Institut Francais du Petrole; Vol. 40, n.º 1, págs. 77-89 (enero-febrero, 1985).

La reacción de polialquenos, tales como poliisobutenos, con anhídrido maleico, en presencia de un iniciador de radicales libres, puede dar como resultado un producto similar al que se produce mediante el proceso térmico para PIBSA que es un aducto monomérico uno a uno, como se describe, por ejemplo, en el documento de patente US-3.367.864.

El anhídrido succínico de poliisobutileno también se puede obtener comercialmente. Por ejemplo, se puede tener PIBSA con el nombre comercial OLOA 15500 en Chevron Oronite Company LLC, 1301 McKinney Street, Houston, TX 77010 U.S.A. OLOA 15500 deriva de polibuteno con un peso molecular promedio en número de 1000, y se puede producir mediante un proceso térmico. El índice de ácido de OLOA 15500 es 92 según se mide con OPM 556.



Algunos donadores de metal adecuados pueden corresponder, por ejemplo, a la fórmula:  $M_l Z_m$ . Donde M es un metal, tal como aluminio, hierro o titanio; y donde Z se selecciona del grupo que consiste en sulfato, hidróxido, sulfato, y fosfato de potasio, y l y m son independientemente números enteros de 1 a 20. Por ejemplo, se conoce que el sulfato de aluminio y potasio es una fuente barata y eficaz de iones del metal aluminio. El aluminio es también no tóxico y relativamente barato.

El metal del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal se puede seleccionar de metales de transición y metales del grupo III de la tabla periódica. Algunos ejemplos específicos incluyen aluminio, hierro y titanio.

En realizaciones mostradas a modo de ejemplo, los derivados de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal se preparan a partir de reacciones entre PIBSA (OLOA 15500) y dodecahidrato de sulfato de aluminio y potasio.

La reacción entre PIBSA y los iones metálicos adecuados se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de 0°C a 300°C, durante un período de 48 horas a 0,5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se puede colocar en un horno de vacío de 25°C a 200°C para deshidratar de 1 hora a 1 mes.

Algunas cantidades a modo de ejemplo del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal están en el intervalo de composición de 0,1 phr a 100 phr, de 1 phr a 80 phr; o de 15 phr a 30 phr.

Un método a modo de ejemplo general para preparar una composición de caucho incluye la preparación del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal mediante el siguiente método. Combinar un disolvente, una base, y un anhídrido succínico de poliisobutileno y mezclar estos para formar una solución A. Se añade una fuente de iones de metal, que puede estar en solución, a la solución A y se mezcla para formar el producto A que contiene un derivado de poliisobutileno funcionalizado con metal. El derivado de poliisobutileno funcionalizado con metal se combina a continuación con una composición de caucho de dieno.

Un método a modo de ejemplo más específico para preparar una composición de caucho incluye sintetizar un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal y combinarlo con un caucho de dieno.

En una etapa a modo de ejemplo se mezclan conjuntamente un disolvente, una base, y un anhídrido succínico de poliisobutileno junto con un ácido para formar una solución A. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, agua, THF, acetona, acetonitrilo, DMF, DMSO, ácido acético, n-butanol, isopropanol, n-propanol, etanol, metanol, ésteres, tales como acetato de isopropilo, cetonas, tales como metil isobutil cetona, y alcoholes tales como tetrahidropirano, diglime, 1,2-dimetoxieteno, 1,6-dimetoxihexano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, anisol, etoxibenceno, y las mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de bases incluyen, aunque no de forma limitativa, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato potásico, carbonato de calcio y amoníaco.

En otra etapa del método a modo de ejemplo, se prepara una fuente de iones metálicos. Esto se puede realizar por adición de una fuente de tales iones metálicos a un disolvente tal como agua y formación de una solución B. La fuente de iones metálicos puede ser, por ejemplo, las que se han descrito anteriormente que corresponden a la fórmula:  $M_nZ_m$ .

A continuación se mezclan conjuntamente la solución A y la solución B para formar el producto A. Se puede usar agitación y calentamiento para inducir a los iones metálicos de la solución B a que se asocien con el anhídrido succínico de poliisobutileno, creando de ese modo un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal que es insoluble en el disolvente. El producto A incluye el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal, y puede incluir otros residuos de reacción, tales como sulfato potásico y/o agua. El producto A se puede lavar con agua pura y secar al vacío.

La matriz de caucho puede comprender cualquier elastómero polimerizable en solución o polimerizable en emulsión, por ejemplo, homopolímeros de dieno, y copolímeros y terpolímeros de monómeros de dieno conjugado con monómeros aromáticos de vinilo y trienos tales como mirceno. Algunos homopolímeros de dieno a modo de ejemplo son los preparados a partir de diolefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Algunos polímeros aromáticos de vinilo a modo de ejemplo son los preparados a partir de monómeros que tienen de 8 a 20 átomos de carbono.

Algunos ejemplos específicos de monómeros de dieno adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), *cis*- y *trans*-piperileno (1,3-pentadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, *cis*- y *trans*-1,3-hexadieno, *cis*- y *trans*-2-metil-1,3-pentadieno, *cis*- y *trans*-3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno y las mezclas de los mismos.

Se puede usar cualquier compuesto que comprenda al menos un grupo vinilo y al menos un grupo aromático como el monómero aromático de monovinilo. Algunos monómeros aromáticos de monovinilo incluyen, aunque no de forma limitativa, estireno, etilvinilbenceno,  $\alpha$ -metil-estireno, 1-vinil naftaleno, 2-vinil naftaleno, vinil tolueno, metoxiestireno, terc-butoxiestireno y similares; así como derivados de alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, y aralquilo de los mismos, en los que el número total de átomos de carbono en el monómero es generalmente no mayor de 8; y las mezclas de los mismos. En realizaciones mostradas a modo de ejemplo, el monómero aromático de monovinilo comprende estireno.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, el monómero de dieno conjugado y el monómero aromático de vinilo se usan en proporciones en peso de 1:99 a 99:1 o de 15:85 a 85:15. La matriz de caucho puede tener un contenido de microestructura 1,2 que varía de 1 por ciento a 99 por ciento, o polímeros, copolímeros, o terpolímeros que tienen un contenido de microestructura 1,2 de 1 a 99 por ciento, basado en el contenido de dieno de la matriz de caucho. Los copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios, que resultan de la copolimerización simultánea de monómeros con agentes de aleatorización, como se conoce en la técnica.

Opcionalmente, se pueden usar otros comonómeros de vinilo que se puedan polimerizar potencialmente en la matriz de caucho de la composición. Tales comonómeros incluyen, aunque no de forma limitativa, (met)acrilatos de alquilo, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y similares;  $\alpha$ -olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno y similares; haluros de vinilo, tales como bromuro de vinilo, cloroeteno (cloruro de vinilo), fluoruro de vinilo, yoduro de vinilo, 1,2-dibromoeteno, 1,1-dicloroeteno (cloruro de vinilideno), 1,2-dicloroeteno y similares; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo; nitrilos  $\alpha,\beta$  olefinicamente insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; amidas  $\alpha,\beta$  olefinicamente insaturadas, tales como acrilamida, N-metil acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, metacrilamida; vinilpiridina, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido acrílico, y similares, y las mezclas de los mismos.

La matriz de caucho puede comprender cauchos tales como caucho natural, caucho sintético y las mezclas de los mismos. Los expertos en la materia conocen bien tales cauchos e incluyen caucho de polisopreno sintético, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de butadieno-isopreno, polibutadieno, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho acrílico de etileno, copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), cauchos de epiclohidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno-propileno, y similares, y las mezclas de los mismos.

La matriz de caucho, cuando se usa en neumáticos, mangueras, correas de transmisión de potencia y otros productos industriales tiene una buena compatibilidad con cargas, tales como un negro de humo y sílice. Para conseguir una interacción mejorada con las cargas, la matriz de caucho se puede funcionalizar con diversos compuestos, tales como aminas.

Se puede preparar una matriz de caucho tal como un polímero de dieno y recuperar de acuerdo con diversos métodos adecuados tales como operaciones discontinuas, semicontinuas o continuas. La polimerización también se puede llevar a cabo en diversos sistemas reactores de polimerización diferentes, que incluyen, aunque no de forma limitativa, polimerización en masa, polimerización en fase de vapor, polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización por coordinación y polimerización en emulsión. La polimerización se puede llevar a cabo usando un mecanismo de radicales libres, un mecanismo aniónico o un mecanismo catiónico. Un método a modo de ejemplo de polimerización es polimerización en emulsión con iniciadores de radicales libres usados habitualmente.

Se pueden usar diversos procedimientos y sistemas de reacción para la polimerización del caucho. Por ejemplo, en operaciones discontinuas, el tiempo de polimerización de los monómeros de dieno puede variar según se desee; puede variar, por ejemplo, de unos pocos minutos a varios días. La polimerización en procesos discontinuos se puede terminar cuando el monómero ya no se absorbe más, o antes, si se desea, por ejemplo si la mezcla de reacción se vuelve demasiado viscosa. En operaciones continuas, la mezcla de polimerización se puede hacer pasar a través de un reactor de cualquier diseño adecuado. Las relaciones de polimerización en tales casos se ajustan de forma adecuada mediante la variación del tiempo de residencia. Los tiempos de residencia pueden variar, por ejemplo, de 10 a 15 minutos a 24 o más horas.

Para polimerización aniónica, la inactivación de la reacción con un agente de terminación funcional proporciona una forma de funcionalización de la matriz de caucho. Se puede seleccionar cualquier compuesto que proporcione funcionalización terminal (es decir, protección terminal) que sea reactivo con el resto de carbono-litio unido al polímero para proporcionar un grupo funcional deseado. Algunos compuestos a modo de ejemplo incluyen cetiminas, cetona de Michler, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, pirrolidinonas 1-alkil sustituidas, pirrolidinonas 1-aril sustituidas, tetracloruro de estaño, cloruro de tributil estaño, dióxido de carbono, y similares y las mezclas de los mismos. Otros ejemplos de compuestos reactivos incluyen los terminadores que se describen en los documentos de patente con números US-5.521.309 y US-5.066.729, la materia objeto de los cuales, correspondiente a agentes de terminación y reacciones de terminación, se incorpora en el presente documento por referencia. Otros agentes de terminación útiles pueden incluir los de la fórmula estructural  $(R)_aZX_b$ , donde Z es estaño o silicio. R es uno o más grupos hidroxilo; un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, R puede incluir metilo, etilo, n-butilo, neofilo, fenilo, ciclohexilo o similar. X es un halógeno, tal como cloro o bromo, u -OH o alcoxi (-OR), "a" es un número entero de 0 a 3, y "b" es un número entero de 1 a 4, donde  $a + b = 4$ . Algunos ejemplos de tales agentes de terminación incluyen tetracloruro de estaño, cloruro de tributil estaño, tricloruro de butil estaño, tricloruro de butil silicio, así como tetraetoxisilano,  $Si(OEt)_4$  y metil trifenoxisilano,  $MeSi(OPh)_3$ . Se pueden seleccionar otros compuestos que sean reactivos con el resto de carbono-litio unido al polímero para proporcionar un grupo funcional deseado.

Otra realización incluye la terminación mediante una reacción de acoplamiento con, por ejemplo, tetracloruro de estaño u otro agente de acoplamiento tal como tetracloruro de silicio o ésteres. Son deseables altos niveles de acoplamiento de estaño con el fin de mantener una buena capacidad de procesamiento en la posterior fabricación de los productos de caucho.

En una realización mostrada a modo de ejemplo, la matriz de caucho comprende una solución de caucho SBR polieterizada producida por Firestone Synthetic (Akron, Ohio), que tiene las siguientes características: 23,5% de estireno, viscosidad de Mooney de 55 a 100°C, y un 11% de contenido de vinilo.

Se ha usado de forma conveniente aceite como adyuvante de formación de compuesto y de procesamiento en las composiciones de caucho. Por ejemplo, a menudo se incluyen altos niveles de aceites aromáticos de procesamiento en las formulaciones de bandas de rodadura para aumentar las características de tracción en seco, como se describe, por ejemplo, en el documento de patente de US-4.861.131.

Ejemplos de aceites útiles en las composiciones de caucho que se describen en el presente documento incluyen, aunque no de forma limitativa, hidrocarburos aromáticos, naftalénicos, y/o parafínicos extraídos de ciertas fracciones del petróleo. Otros aceites útiles incluyen los que contienen menos de 3% en peso de compuestos aromáticos policíclicos (según se mide mediante IP346) ("aceites de bajo contenido de PCA"). Tales aceites de bajo contenido de PCA se usan cada vez más en un esfuerzo por reducir la cantidad de compuestos aromáticos policíclicos presentes en los cauchos usados en los neumáticos. Algunos aceites de bajo contenido de PCA disponibles en el mercado incluyen diversos aceites naftalénicos, solvatos de extracción suave (MES) y extractos aromáticos destilados tratados (TDAE).

En una diversidad de realizaciones a modo de ejemplo, el anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal se usa junto con el aceite, o se usa para reemplazar una parte del aceite, o se usa para reemplazar la totalidad del aceite. Como tal, las cantidades habituales de aceite pueden variar ampliamente de 0 phr a 100 phr, de 0 phr a 50 phr o de más de 0 phr a 25 phr, o en algunos casos menos de 20 phr, o menos de 15 phr basado en 100 phr de matriz de caucho en la composición. Sin embargo, la cantidad total del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal y el aceite se debería controlar dentro del intervalo de 1 phr a 200 phr, tal como de 1 phr a 100 phr, de 5 phr a 50 phr, o de 15 phr a 30 phr basado en 100 phr de matriz de caucho de la composición.



En realizaciones mostradas a modo de ejemplo, se usó un aceite aromático disponible en el mercado con el nombre comercial de Mobilsol-90 (Mobil, Fairfax, VA) en una cantidad de 0-15 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho de la composición.

5 La composición de ejemplo que se desvela en el presente documento también comprende una carga de sílice. Algunas cargas de sílice a modo de ejemplo incluyen, aunque no de forma limitativa, sílice amorfa precipitada, sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), sílice ahumada, y sílices hidratadas amorfas precipitadas de proceso húmedo. Las sílices hidratadas amorfas precipitadas de proceso húmedo se producen mediante una reacción química en agua, a partir de la que se precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente formando agregados, que a su vez se combinan con menor fuerza formando aglomerados. Un tamaño de partícula a modo de ejemplo para la sílice es 3-500 nm, con un tamaño de partícula de agregado de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ . También se pueden usar sílices con otro tamaño de partícula.

15 La carga de sílice se puede seleccionar de cualquiera de las sílices disponibles habitualmente. Algunas de las sílices disponibles en el mercado que se pueden usar incluyen, aunque no de forma limitativa, Hi-Sil® 190, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 215, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243, y similares, producidas por PPG Industries (Pittsburgh, Pa.). También se encuentran disponibles diversas calidades comerciales útiles de diferentes sílices en Degussa Corporation (por ejemplo, VN2, VN3), Rhone Poulenc (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP), y J.M. Huber Corporation.

La cantidad habitual de sílice, cuando se usa, varía de 5 phr a 200 phr, tal como de 10 phr a 150 phr, de 40 phr a 100 phr, y de 50 phr a 80 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho en la composición.

20 En realizaciones mostradas a modo de ejemplo, se usó una carga de SiO en una cantidad de 60-80 phr, tal como 70 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho de la composición. La carga de SiO fue una sílice amorfa hidratada, adquirida en PPG (Pittsburg, PA).

25 Para mejorar la dispersión de la carga y reducir la aglomeración y reaglomeración de los agregados de sílice, se puede usar un agente de acoplamiento con las cargas de sílice. Por lo general, un agente de acoplamiento tiene al menos dos grupos funcionales, uno de los cuales es reactivo con la superficie de la sílice tal como un grupo sililo, y otro que se une a la matriz de caucho tal como un grupo mercapto, amino, vinilo, epoxi o azufre. Algunos agentes de acoplamiento a modo de ejemplo incluyen, aunque no de forma limitativa, mercaptosilanos y polisulfuros de organosilano que tienen un promedio de 3,5 a 4 átomos de azufre en su puente polisulfúrico. Por ejemplo, los bis-(3-trialcoxisililorgano) polisulfuros tales como tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisilil-propilo), que se vende comercialmente como Si69 por Degussa tienen un promedio de aproximadamente 3,8 átomos de azufre en su puente polisulfúrico. Se prevé que tal polisulfuro pueda ser un donador de azufre, al liberar azufre libre durante la mezcla de alta cizalladura habitual de una composición de caucho a una temperatura elevada tal como, por ejemplo, a temperaturas de 100°C y superiores. La pequeña cantidad de azufre liberada puede estar disponible a continuación para combinarse con y/o posiblemente vulcanizar parcialmente, una matriz basada en dieno.

35 En realizaciones mostradas a modo de ejemplo, se usó un agente de acoplamiento de silano con el nombre comercial Si 69 en una cantidad de 5-15 phr, tal como 8 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho de la composición. Si 69 es tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisilil propilo) adquirido en Degussa (Parsippany, NJ).

40 Se puede usar un adyuvante de dispersión de sílice tal como un agente de protección de sílice monofuncional junto con las cargas de sílice. Algunos ejemplos de adyuvante de dispersión de sílice incluyen agentes de hidrofobación de sílice que reaccionan químicamente con los grupos silanol superficiales de las partículas de sílice pero no son reactivos con el elastómero de la matriz y agentes que protegen físicamente los grupos silanol, para evitar la reaglomeración (floculación) de las partículas de sílice después de la formación del compuesto. Algunos ejemplos específicos de adyuvantes de dispersión de sílice incluyen alquil alcoxisilanos, glicoles (*por ejemplo* dietilenglicol o polietilenglicol), ésteres de ácidos grasos de azúcares C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados (*por ejemplo*, oleatos de sorbitán, y similares), y derivados de polioxietileno de ésteres de ácidos grasos, entre otros. Tales adyuvantes de dispersión de sílice se pueden usar para reemplazar la totalidad o parte de los caros agentes de acoplamiento de sílice difuncionales, mientras que mejoran la capacidad de procesamiento de los compuestos de caucho cargados con sílice mediante la reducción de la viscosidad del compuesto, el aumento del tiempo de prevulcanización, y la reducción de la reaglomeración de la sílice.

50 Sin pretender imponer ninguna teoría particular, se cree que la combinación de la carga de sílice y el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal, en presencia de nada, o una cantidad mínima de aceite, tal como mayor que cero pero menor que 10 phr, por ejemplo, 1-5 phr, o mayor que cero a 1 phr, da lugar a (1) una unión característica entre la carga de sílice y el grupo poliisobutileno; (2) una suspensión característica de las partículas de la carga en la matriz de caucho; y/o (3) un intervalo diversificado de interacciones y estructuras en el material compuesto de caucho/sílice. El cambio de microestructura resultante se refleja en las propiedades de volumen del producto de caucho. Los artículos de caucho tales como neumáticos preparados a partir de productos de caucho pueden exhibir propiedades inesperadas tales como resistencia a la rodadura reducida, tracción en húmedo/nieve y blandura en invierno mejoradas, rigidez dinámica mejorada, resistencia a la tracción mejorada, manipulación mejorada (capacidad de acodamiento), entre otras.

En otro ejemplo, una composición comprende (a) una carga de sílice, (b) un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal, (c) una matriz de caucho, (d) un aceite opcional, y (e) uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en negro de humo, agente de prevulcanización, acelerador de vulcanización, resina adhesiva, antioxidante, ácidos grasos, óxido de cinc, cera, peptizante, retardador de vulcanización, activador, aditivo de procesamiento, plastificante, pigmentos y antiozonante. Se pueden fabricar diversos productos de caucho tales como neumáticos y una correa de transmisión de potencia basándose en esta composición.

Los términos “caucho” y “elastómero”, si se usan en el presente documento, se pueden usar de forma intercambiable, a menos que se prescriba de otro modo. Las expresiones tales como “composición de caucho”, “caucho compuesto” y “compuesto de caucho”, si se usan en el presente documento, se usan de forma intercambiable para referirse a “caucho que se ha mezclado o juntado con diversos ingredientes y materiales” y “formación de compuesto de caucho” o “formación de compuesto” se puede usar para referirse a la “mezcla de tales materiales”. Los expertos en la materia de la mezcla de caucho o la formación de compuestos de caucho conocen bien tales términos.

El negro de humo se usa como carga de refuerzo y proporciona o mejora normalmente buenas propiedades físicas para el caucho curado con azufre. Entre los negros de humo útiles se encuentran negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, algunos ejemplos de negros de humo útiles incluyen negros de horno de superabrasión (SAF), negros de horno de abrasión elevada (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno finos (FF), negros de horno de superabrasión intermedia (ISAF), negros de horno de semirrefuerzo (SRF), negros del canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro y negros de canal conductores. Otros negros de humo que se pueden utilizar incluyen negros de acetileno. También se puede usar una mezcla de dos o más de los negros anteriores. Algunos negros de humo a modo de ejemplo incluyen N-110, N-220, N-339, N-330, N-343, N-351, N-550, N-660, como se denominan mediante la norma ASTM D-1765-82a.

La cantidad habitual de negro de humo puede variar ampliamente de 5 phr a 200 phr, tal como de 10 phr a 150 phr, y de 50 phr a 100 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho en la composición.

Se utiliza una combinación de sílice y negro de humo para reforzar fibras de diversos productos de caucho, incluyendo rodaduras para neumáticos.

Se pueden utilizar otras cargas en las composiciones desveladas como adyuvantes de procesamiento que incluyen, aunque no de forma limitativa, cargas minerales, tales como silicato de aluminio, silicato de calcio, silicato de magnesio, arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado), y mica así como cargas no minerales tales como urea y sulfato sódico. Las micas pueden contener principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes.

En realizaciones mostradas a modo de ejemplo, se usó un antioxidante con el nombre comercial Santoflex 13 en una cantidad de 0,1-5 phr, tal como 0,95 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho de la composición. Santoflex 13 es N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina adquirido en Monsanto (St. Louis, MO).

Se puede usar un agente de vulcanización para curar las composiciones desveladas que comprenden una matriz de caucho y nanopartículas de polímero. Para una descripción general de agentes de vulcanización adecuados, se puede consultar Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª ed., Wiley Interscience, N.Y. 1982, Vol. 20, págs. 365 a 468, particularmente “Agentes de vulcanización y materiales auxiliares”, págs. 390 a 402. Los agentes de vulcanización se pueden usar solos o en combinación. En ciertas realizaciones, se puede emplear un agente de vulcanización basado en azufre o peróxido. Algunos ejemplos de agentes de vulcanización de azufre incluyen azufre soluble “fabricante de caucho”; azufre elemental (azufre libre); agentes de vulcanización donadores de azufre tales como polisulfuros de organosilano, disulfuros de amina, polisulfuros poliméricos o aductos de azufre y olefina; y azufre polimérico insoluble. El agente de vulcanización de azufre puede ser azufre soluble o una mezcla de azufre polimérico soluble e insoluble.

La cantidad habitual de agente de vulcanización tal como azufre puede variar ampliamente de 0,1 phr a 10 phr, tal como de 0,5 phr a 5 phr, o de 1 phr a 4 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho en la composición.

Se puede usar un acelerador de vulcanización junto con un agente de vulcanización para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y mejorar las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de vulcanización adecuados para su uso en las composiciones desveladas no se limitan de forma particular. Algunos ejemplos de aceleradores de vulcanización incluyen aceleradores de vulcanización que contienen tiazol, tales como 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotiazilo, N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazil sulfenamida (TBBS), y similares; aceleradores de vulcanización que contienen guanidina, tales como difenilguanidina (DPG) y similares; aminas; disulfuros; tiuramos; sulfenamidas; ditiocarbamatos; xantatos; y tioureas; entre otros.

Las composiciones desveladas se pueden formar en compuestos mediante métodos conocidos generalmente en la técnica de formación de compuestos de caucho, tales como mezcla del polímero matriz de caucho, el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal, y la carga de sílice con cantidades convencionales de diversos materiales de aditivo usados habitualmente, usando equipo y procedimientos de mezcla de caucho convencionales.

Se puede producir un producto de caucho vulcanizado a partir de las composiciones que se describen en el presente documento mediante mezcla termomecánica de un polímero matriz de caucho, el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal, la carga de sílice, y diversos ingredientes secuencialmente etapa a etapa en una mezcladora de caucho, seguido de conformado y curado de la composición. Por mezcla termomecánica se pretende indicar que se mezclan los diversos ingredientes de la composición en condiciones de alta cizalladura, donde la composición se calienta de forma autógena, con un aumento de la temperatura acompañante, como resultado de la mezcla debido principalmente a la cizalladura y a la fricción asociada a la composición en la mezcladora de caucho.

Se pueden fabricar artículos de caucho tales como neumáticos a partir de la composición que se ha descrito anteriormente. Para este fin, se puede hacer referencia, por ejemplo, al documento de solicitud de patente US-2004/0143064 A1.

Las composiciones que se describen en el presente documento se pueden usar para diversos fines. Por ejemplo, se puede usar para diversos compuestos de caucho, tales como compuestos para bandas de rodadura y bandas laterales de neumáticos u otros componentes del neumático. Tales neumáticos se pueden construir, conformar, moldear y curar mediante diversos métodos que se conocen y serán fácilmente evidentes para los expertos habituales en tal materia. En una realización, se carga un neumático no vulcanizado moldeado en un molde de vulcanización y a continuación se vulcaniza para producir un neumático, basado en la composición y el procedimiento que se han descrito anteriormente.

Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar directrices adicionales para los expertos en la materia. Los ejemplos proporcionados son meramente representativos del trabajo que contribuye a la enseñanza de la presente solicitud. Por lo tanto, no se pretende que estos ejemplos limiten la invención, como se define en las reivindicaciones anexas, de ningún modo.

### Ejemplos

Síntesis de derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal: Ejemplo 1

A una botella de vidrio de 4 litros (un galón) se añadieron 4000 ml de agua, y 40 g de hidróxido sódico (99% de pureza de Aldrich). Después de que se disolvió completamente el hidróxido sódico, se añadieron a la botella 500 g de anhídrido succínico de poliisobutileno (con Mw = 1900, Mn = 1000 adquirido en Chevron Chemicals con el nombre comercial OLOA 15500, índice de ácido 95). A continuación, la mezcla se mezcló vigorosamente a 90°C durante una hora. La solución resultante era una solución similar a leche. Esta solución se denomina solución A.

A una botella de vidrio de 2 litros de tamaño (medio galón) se añadieron 2000 ml de agua y 238 g de dodecahidrato de sulfato de aluminio y potasio (+ 98% de pureza, de Aldrich). A continuación, la mezcla se mezcló vigorosamente a 80°C durante una hora hasta que la solución fue completamente transparente. Esta solución se denomina solución B.

A continuación se combinaron la solución A y la solución B, mientras estaban aún calientes, con agitación vigorosa. La combinación proporcionó un material de tipo gel. Este material se lavó con agua desionizada ocho veces, y a continuación se secó al vacío a 65°C durante una noche. El producto final fue un material de tipo gel. Este material se pudo disolver fácilmente en tolueno o mezclar en cauchos de dieno.

Ejemplos de aplicaciones de caucho

Se prepararon tres composiciones de caucho de control (Control 1A, Control A, y Control B) según la formulación mostrada en las Tablas 1 y 2. Cada composición de control correspondió al Ejemplo 1A, el Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo Comparativo B.

La composición de ejemplo (Ejemplo 1A) se preparó según la formulación de las Tablas 1 y 2, excepto en que se usó el material sintetizado del Ejemplo 1 (véase anteriormente) para reemplazar 15 phr del aceite aromático. Los Ejemplos Comparativos A y B también se prepararon según la formulación de las Tablas 1 y 2, excepto en que se usaron jabón diláurico de aluminio (en el Ejemplo Comparativo A) y jabón dietilhexanoico de aluminio (en el Ejemplo Comparativo B) para reemplazar 15 phr del aceite aromático. En cada ejemplo, se amasó una mezcla de los ingredientes mediante el método enumerado en la Tabla 3. El derivado de anhídrido de poliisobutileno funcionalizado con aluminio y los jabones de metal se añadieron en la etapa de relaminado. En todos los casos, el producto final se laminó y se moldeó a 165°C durante 15 minutos.

Se debería observar que se contemplaron otros ejemplos comparativos, tales como poliisobutileno de ácido succínico sin modificar y poliisobutileno líquido. Sin embargo, la adición de poliisobutileno de ácido succínico sin modificar a la composición de caucho afectó al curado resultante en una muestra con curado insuficiente, y de ese modo no produjo valores comparativos útiles en los ensayos llevados a cabo en los ejemplos de composiciones de caucho exhibidos en la Tabla 4. La adición de poliisobutileno líquido a la composición de caucho da como resultado una composición inestable que sangrará durante el almacenamiento. La inestabilidad hace que cambien las propiedades del compuesto. Por lo tanto, no se realizó ninguna de estas comparaciones potenciales.

<b>Tabla 1 Composición de la mezcla maestra</b>	
SBR <sup>1</sup>	100,00
Carga de sílice precipitada <sup>2</sup>	70,00
Aceite aromático <sup>3</sup>	30,00
Cera <sup>4</sup>	1,50
Ácido esteárico <sup>5</sup>	2,00
Santoflex 13 (antioxidantes) <sup>6</sup>	0,95
Si 69 (Agente de acoplamiento de silano) <sup>7</sup>	8,00

<b>Tabla 2 Composición de la mezcla final</b>	
Azufre	1,70
N-(ciclohexiltio) ftalimida (retardador)	0,25
Óxido de cinc	2,50
Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida (acelerador)	1,50
Difenilguanidina (acelerador)	0,50

<b>Tabla 3 Condiciones de mezcla</b>	
Mezcladora: Brabender de 300 g	Velocidad de agitación: 60 rpm
Etapa de mezcla maestra	
Temperatura inicial	110°C
0 min	carga de polímeros
0,5 min	carga de aceite y carga
5,0 min	caída
Etapa de relaminado	
Temperatura inicial	110°C
0 min	carga de productos
5,0 min	caída
Etapa de mezcla final	
Temperatura inicial	75°C
0 s	carga de mezcla maestra
30 s	carga de agente y aceleradores de curado
75 s	caída

<sup>1</sup> 23,5% de estireno, solución polimerizada, viscosidad de Mooney a 100°C = 55, 11% de contenido de vinilo; disponible en Firestone Synthetic (Akron, OH)

<sup>2</sup> Adquirido en PPG (Pittsburgh, PA) como sílice amorfa hidratada, nombre comercial Hi Sil 190G

<sup>3</sup> Adquirido en Mobil (Fairfax, VA) con el nombre comercial Mobilsol 90

<sup>4</sup> Adquirido en Aston Wax Corp. (Tilusville, PA)

<sup>5</sup> Adquirido en Sherex Chemical (Dublín, OH)

<sup>6</sup> Nombre químico: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-P-fenilen-diamina; adquirido en Monsanto (St. Louis, MO) con el nombre comercial 6PPD

<sup>7</sup> Nombre químico: tetrasulfuro de bis-(3-trietoxi-silil propilo); adquirido en Degussa (Parsippany, NJ)

De las composiciones de caucho vulcanizado resultantes, la medida de la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarro, y la pérdida de histéresis proporcionaron los resultados que se muestran en la Tabla 4. La medida de la resistencia a la tracción se basa en las condiciones de la norma ASTM-D 412 a 22°C. La geometría de la especie de ensayo se tomó en forma de un anillo de 0,13 centímetros (0,05 pulgadas) de ancho y 0,191 centímetros (0,075 pulgadas) de grosor. La especie se sometió a ensayo con una longitud de calibración específica de 2,5 centímetros (1,0 pulgadas). La medida de la resistencia al desgarro se basa en las condiciones de la norma ASTM-D 624 a 170°C. La geometría de la especie fue en forma de un anillo mellado (ASTM-624-C). La especie se sometió a ensayo con una longitud de calibración específica de 4,445 centímetros (1,750 pulgadas). Las propiedades dinámicas se evaluaron nuevamente con un analizador dinámico de cizalladura oscilatorio – ARIS. La geometría de la especie de ensayo se tomó en forma de una tira de una longitud de 30 mm y una anchura de 15 mm. Se emplearon las siguientes condiciones de ensayo: frecuencia de 5 Hz, 2% de tracción.

La Tabla 4 muestra tres composiciones de caucho de control (Control 1A, Control A, y Control B), un ejemplo de la composición de caucho desvelada en el presente documento (Ejemplo 1A), y dos ejemplos de composición de caucho comparativa (Ejemplos Comparativos A y B). Los ejemplos de control usan 30 phr de aceite aromático, mientras que los demás ejemplos usan 15 phr de un ingrediente modificado con metal para reemplazar 15 phr del aceite. Específicamente, el Ejemplo 1A usa 15 phr de derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con aluminio y los ejemplos comparativos reemplazan parte del aceite aromático con un aditivo de jabón de aluminio, estos aditivos de jabón de aluminio son los objetos del documento de solicitud provisional de Estados Unidos con número de serie 61/018,006.

Tabla 4	Ensayo de caucho:	Control 1A	Ejemplo 1A	Control A	Ejemplo Comparativo A	Control B	Ejemplo Comparativo B
SBR		100	100	100	100	100	100
Carga de sílice		70	70	70	70	70	70
Aceite aromático		30	15	30	15	30	15
Funcionalizado con aluminio			15				
Poliisobutileno							
Derivado del Ejemplo 1							
diláurico					15		
jabón de aluminio							
dietilhexanoico							15
jabón de aluminio							
MOONEY (130°C)	ML <sub>1+4</sub> (MU):	55,6	62,9	54	59,7	48	67,3
	t <sub>5</sub> (min):	49,57	33,18	53,67	26,3		
R-Desgarro (170°C) <sup>1</sup>	Resistencia (N/mm)	15,6	14,8	16,8	17,3	15,4	15
	Desplazamiento (%)	331	321	295	331	305,4	247,5
R-Tracción (100°C) <sup>2</sup>	M50	1,03	0,96	1,11	1,13	0,88	1,33
	M300	6,54	6,00	6,18	7,14	5,38	
	Tb <sup>4</sup> (Mpa)	7,55	8,54	6,54	8,89	6,93	7,98
	Eb <sup>5</sup> (%)	339	381	317,1	358,2	367	285
R-Tracción (23°C)	M50	1,38	1,17	1,3	1,48	1,07	1,59
	M300	8,18	7,01	7,55	8,47	6,48	10,42
	Tb (MPa)	19,7	20,82	16,95	20,23	16,13	17,53
	Eb (%)	572	642	545,6	573,1	565	448

<b>Tabla 4</b>	Ensayo de caucho:	Control 1A	Ejemplo 1A	Control A	Ejemplo Comparativo A	Control B	Ejemplo Comparativo B
Barrido de temperatura <sup>3</sup> 0,5%, 5 Hz	G' (MPa) @ 60°C	7,61	7,24	8,06	8,07	5,657	9,145
	G" (MPa) @ 60°C	1,01	0,93	1,10	1,07	0,818	1,223
	tanδ @ 60°C	0,132	0,128	0,136	0,132	0,145	0,134
Tracción en húmedo	Stanley London	64	68	56,3	59,1	54,4	58,5
1	Las medidas R-Desgarro indican la resistencia al desgarro del compuesto.						
2	Las medidas R-Tracción indican la resistencia a la tracción.						
3	Los datos de barrido de temperatura indican resistencia a la rodadura.						
4	Tb significa resistencia en la ruptura.						
5	Eb significa elongación en la ruptura.						
6	G' es el módulo de almacenamiento.						
7	G" es el módulo de pérdida.						

Aunque la invención se hay sustraído escrita en realizaciones habituales, no se pretende que se limite a los detalles mostrados, dado que se pueden realizar diversas modificaciones y sustituciones sin apartarse de ningún modo del ánimo de la presente invención. Como tal, se pueden realizar modificaciones y equivalentes adicionales de la invención descrita en el presente documento a expertos en la materia usando solo experimentación de rutina, y se cree que la totalidad de tales modificaciones equivalentes está dentro del ánimo y el alcance de la invención que se define mediante las siguientes reivindicaciones.

5

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:  
un caucho de dieno vulcanizable; y  
un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal.
- 5 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el metal es aluminio, hierro o titanio.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal es un producto de reacción de anhídrido succínico de poliisobutileno y dodecahidrato de sulfato de aluminio y potasio.
- 10 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 100.000.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que el grupo poliisobutileno del derivado comprende de 4 a 64 átomos de carbono.
6. La composición de la reivindicación 1, en la que el metal es aluminio.
- 15 7. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad del derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal en la composición varía de 15 phr a 30 phr, basado en 100 phr de mezcla de caucho en la composición.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además carga de sílice.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que la carga de sílice comprende carga de sílice precipitada, carga de sílice ahumada, carga de sílice coloidal, o cualquier mezcla de las mismas, en la que el tamaño de agregado de la sílice varía de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ .
- 20 10. La composición de la reivindicación 8, en la que la cantidad de la carga de sílice varía de 50 phr a 80 phr, basado en 100 phr de matriz de caucho de la composición.
11. La composición de la reivindicación 1, en la que la matriz de caucho comprende caucho de poliisopreno, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de butadieno-isopreno, polibutadieno, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de silicona, los fluoroelastómeros, caucho acrílico de etileno, copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), cauchos de epiclorohidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno-propileno o mezclas de los mismos.
- 25 12. Una composición según la reivindicación 1, que es una composición de banda de rodadura que comprende:
  - (a) una carga de refuerzo,
  - (b) un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal,
  - (c) una matriz de caucho,
  - (d) un aceite opcional, y
  - 35 (e) uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en negro de humo, agente de vulcanización, acelerador de vulcanización, resina adherente, antioxidante, ácidos grasos, óxido de cinc, cera, peptizante, retardador de vulcanización, activador, aditivo de procesamiento, plastificante, pigmentos y antiozonante.
13. La composición de la reivindicación 12, en la que la carga de refuerzo incluye sílice.
14. Un neumático que tiene una banda de rodadura, incluyendo la banda de rodadura la composición de la reivindicación 13.
- 40 15. Un método para preparar una composición de caucho que comprende:  
combinar un disolvente, una base, y un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno y mezclar para formar una solución A;  
añadir una fuente de iones metálicos a la solución A y mezclar para formar un producto A, seleccionándose el metal del grupo que consiste en el grupo III y metales de transición, mediante lo cual el producto A incluye un derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal;
- 45

combinar el derivado de anhídrido succínico de poliisobutileno funcionalizado con metal con un caucho de dieno.

16. El método de la reivindicación 15 que comprende además añadir una carga de sílice.