

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 823**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/3472 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08K 9/12 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/US2012/027472**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13130099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12709226 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 2819854**

54 Título: **Materiales compuestos elastoméricos que contienen cargas modificadas y elastómeros funcionalizados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2021

73 Titular/es:
CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, MA 02210, US

72 Inventor/es:
BELMONT, JAMES A.;
TIRUMALA, VIJAY R. y
ZHANG, PING

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 805 823 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

Materiales compuestos elastoméricos que contienen cargas modificadas y elastómeros funcionalizados

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones o materiales compuestos elastoméricos y a métodos para preparar los mismos y métodos para mejorar una o más propiedades en las composiciones elastoméricas. Las composiciones elastoméricas de la presente invención contienen cargas modificadas.

10 Los negros de carbono y otras cargas se han utilizado como pigmentos, cargas y/o agentes de refuerzo en los compuestos y la preparación de composiciones usadas en las aplicaciones de caucho, plástico, papel o materia textil. Las propiedades del negro de carbono u otras cargas son factores importantes en la determinación de diversas características de rendimiento de estas composiciones.

15 Se han realizado muchos esfuerzos durante las últimas décadas para modificar la química de superficie del negro de carbono. Se describen los procesos útiles para la unión de un grupo orgánico al negro de carbono y los usos del producto resultante, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 5.559.169; 5.900.029; 5.851.280; 6.042.643; 6.494.946; 6.740.151; y 7.294.185. La patente estadounidense n.º 5.559.169, por ejemplo, desvela un producto de negro de carbono que tiene un grupo orgánico unido de Fórmula --Ar-S_n--Ar-- o --Ar--S_n--Ar" (donde Ar y Ar' son grupos arileno, Ar" es un grupo arilo y n es de 1 a 8), que se puede emplear en monómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM en inglés), copolímeros parcialmente hidrogenados de acrilonitrilo y butadieno (HNBR en inglés) o composiciones de caucho de butilo.

20 Los usos importantes de las composiciones elastoméricas se relacionan con la fabricación de neumáticos y, a menudo, se añaden ingredientes adicionales para conferir propiedades específicas al producto acabado o sus componentes. La patente estadounidense n.º 6.014.998, por ejemplo, describe el uso de benzotriazol o tolitriazol para mejorar las tasas de curado, la eficacia de curado, la dureza, los módulos estáticos y dinámicos, sin afectar negativamente a la histéresis en las composiciones de caucho reforzado con sílice de los componentes de neumáticos. Estas composiciones incluyen de aproximadamente 2 a aproximadamente 35 partes de triazoles (preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 partes de triazoles) por cien partes de caucho. En algunos casos, también se añaden polvo de latón y negro de carbono conductor y se mezclan las composiciones por medios convencionales en una o múltiples etapas.

30 La patente estadounidense n.º 6.758.891 se refiere al tratamiento del negro de carbono, el polvo de grafito, las fibras de grafito, las fibras de carbono, las fibrillas de carbono, los nanotubos de carbono, los tejidos de carbono, los productos de carbono similares al vidrio y el carbono activo mediante la reacción con agentes modificadores de triazeno. El carbono resultante se puede usar en el caucho, los plásticos, las tintas de impresión, las tintas, las tintas de chorro de tinta, las lacas, las tintas en polvo y los colorantes, el betún, el hormigón, otros materiales de construcción y el papel.

35 Tal como se ha indicado anteriormente, las cargas pueden proporcionar beneficios de refuerzo a una diversidad de materiales, incluyendo las composiciones elastoméricas. Además de los atributos de carga convencionales, existe el deseo de proporcionar cargas que puedan mejorar una o más propiedades elastoméricas, en especial, la histéresis y/o la resistencia a la abrasión. Sin embargo, anteriormente, con algunas composiciones elastoméricas que usan cargas, una carga puede mejorar típicamente una propiedad, pero en detrimento de la otra propiedad. Por ejemplo, mientras que la histéresis puede mejorar, la resistencia a la abrasión puede disminuir o no tener mejoría. Por tanto, existe la necesidad de proporcionar cargas que preferentemente puedan potenciar una de estas propiedades sin ningún detrimento significativo de la otra. Incluso más preferible sería una carga que pudiera mejorar ambas propiedades, es decir, mejorar la histéresis y mejorar la resistencia a la abrasión.

Sumario de la presente invención

45 Una característica de la presente invención es proporcionar composiciones elastoméricas que contienen clases nuevas de cargas que promueven una o más propiedades beneficiosas, en particular, cargas que pueden tener la capacidad de mejorar la histéresis en las composiciones elastoméricas cuando están presentes, una carga que puede tener la capacidad de mejorar la resistencia a la abrasión en una composición elastomérica cuando está presente.

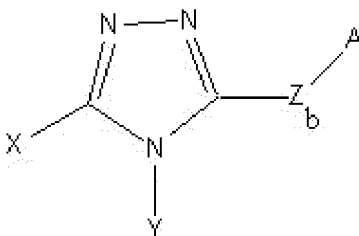
Una característica adicional de la presente invención es proporcionar métodos para lograr un equilibrio de propiedades con respecto a la histéresis y la resistencia a la abrasión en las composiciones elastoméricas.

50 Las características y ventajas adicionales de la presente invención en parte se expondrán en la descripción que sigue y en parte resultarán evidentes a partir de la descripción o se pueden aprender mediante la práctica de la presente invención. Las características y otras ventajas de la presente invención se realizarán y obtendrán por medio de los

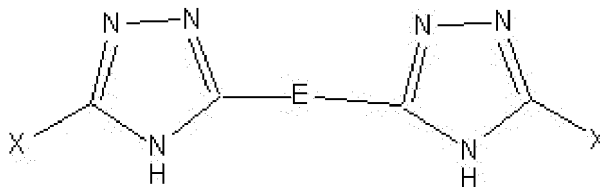
elementos y las combinaciones señalados particularmente en la descripción y las reivindicaciones adjuntas.

A fin de lograr estas y otras ventajas, y de acuerdo con los fines de la presente invención, tal como se realiza y se describe ampliamente en el presente documento, la presente invención se refiere a una composición elastomérica que comprende al menos un elastómero funcionalizado y al menos una carga modificada, en donde la carga modificada comprende una carga que tiene adsorbido en la misma un triazol que comprende:

5



o



o tautómeros del mismo;

- 10 en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;
 X, que es igual o diferente, es H, NH₂, SH, NHNH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD' o CF₃;
 Y es H o NH₂;
 A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-
 15 piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianilo) o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o
 cíclico sustituido con uno o más de dicho grupo funcional;
 donde R y R', que son iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino ramificado o no ramificado,
 sustituido o no sustituido en C₁-C₁₂; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo
 sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sustituido o no sustituido;
 k es un número entero de 1 a 8, cuando R es H y, de otro modo, k es de 2 a 8;
 20 Q es (CH₂)_w, (CH₂)_x O(CH₂)_z, (CH₂)_x NR(CH₂)_z o (CH₂)_x S(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a
 6;
 E es un grupo que contiene poliazufre; y
 dicho triazol está opcionalmente sustituido en N con un sustituyente NDD', donde
 D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

- 25 La carga modificada puede ser, por ejemplo, un negro de carbono modificado, un óxido de metal modificado o una
 carga modificada que tenga una fase de carbono y una fase de especie que contenga silicio.

Esta carga modificada opcionalmente puede tener unido al menos un grupo químico, tal como un grupo orgánico, por
 ejemplo, un grupo orgánico que comprenda al menos un grupo alquilo y/o grupo aromático. El grupo alquilo y/o grupo
 aromático se pueden unir directamente a la carga. El grupo químico puede ser igual o similar o diferente al grupo que
 30 se adsorbe en la carga. El grupo químico unido puede ser o incluir al menos un triazol, o al menos un imidazol o
 cualquier combinación de los mismos.

La presente invención se refiere, además, a artículos preparados a partir de o que contienen una o más composiciones
 elastoméricas o composiciones poliméricas de la presente invención, tales como un neumático o una parte del mismo
 y otros artículos elastoméricos y/o poliméricos.

- 35 La presente invención se refiere, además, a un método para mejorar la histéresis y/o la resistencia a la abrasión en
 una composición elastomérica que comprende un elastómero funcionalizado, tal como un neumático o una parte del
 mismo, mediante la incorporación de una o más cargas modificadas, tal como se han definido anteriormente, en una
 composición elastomérica.

40 Se ha de entender que tanto la anterior descripción general como la siguiente descripción detallada son de ejemplo y
 explicativas únicamente y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la presente invención, tal como

se reivindica.

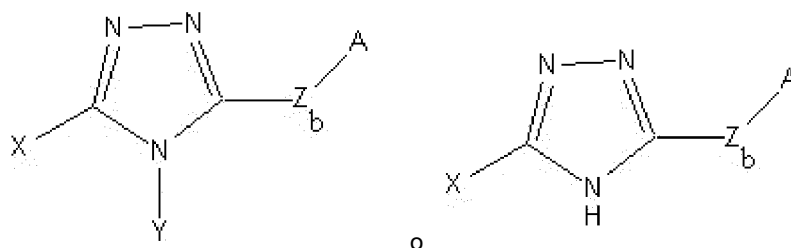
Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se refiere a composiciones elastoméricas, tal como se han definido anteriormente, que contienen las cargas modificadas y el elastómero funcionalizado, los artículos preparados a partir de o que contienen las cargas modificadas o las composiciones elastoméricas u otras composiciones poliméricas, los métodos para preparar los mismos y los métodos de mejora de las propiedades elastoméricas, incluyendo, pero sin limitación, la histéresis y/o la resistencia a la abrasión.

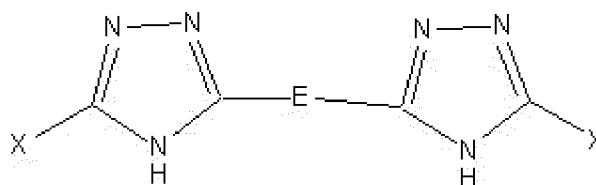
La carga modificada preferentemente mejora la resistencia a la abrasión cuando está presente en una composición elastomérica en comparación con la misma carga que no está modificada (es decir, en comparación con una carga no tratada o no modificada). La composición elastomérica usada para confirmar este parámetro de ensayo puede ser una de las composiciones elastoméricas usadas en los Ejemplos.

Para los fines de la presente invención, la adsorción del grupo químico, es decir, el triazol, significa que el grupo químico adsorbido no se une químicamente a la superficie de la carga y se puede retirar de la superficie mediante una extracción con disolvente, tal como una extracción Soxhlet. Por ejemplo, un grupo químico que se adsorbe en la carga se puede retirar mediante la extracción Soxhlet, que se puede producir durante 16-18 horas en metanol o etanol, en donde la extracción retira la totalidad, o casi o sustancialmente la totalidad, del grupo químico. La extracción se puede repetir una o más veces. Resulta posible que un residuo del grupo adsorbido pueda permanecer sobre la superficie de la carga. Para los fines de la presente invención, la extracción mediante solvente, tal como se describe en el presente documento, puede retirar al menos el 80 % en peso del grupo químico adsorbido y, generalmente, al menos el 90 % o al menos el 95 % en peso del grupo químico adsorbido. Esta determinación se puede realizar mediante un análisis elemental de muestras extraídas y no extraídas.

Para los fines de la presente invención, el triazol incluye un grupo químico que tiene la Fórmula (o tautómeros del mismo):



o un triazol (o tautómeros del mismo) que tiene la Fórmula:



en donde Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, alquileo C₁-C₄), en donde b es 0 o 1; X, que es igual o diferente, es H, NH₂, SH, NHH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD' o CF₃; Y es H o NH₂;

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

donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquilo ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido en C₁-C₁₂; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sustituido o no sustituido; k es un número entero de 1 a 8; y

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_x O(CH₂)_z, (CH₂)_x NR(CH₂)_z o (CH₂)_x S(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a 6.

S_kR puede ser S_kH. En S_kR, cuando R no es H, k es de 2 a 8 y cuando R es H, k es de 1 a 8;

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

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

Los ejemplos más específicos del triazol incluyen, pero sin limitación, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfuro; 1,2,4-triazol-3-tiol; 1,2,4-triazol-3-il-disulfuro; 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-trisulfuro; y 4-amino-3-hidrazino-1,2,4-triazol-5-tiol.

En cualquiera de las Fórmulas expuestas en el presente documento, con respecto al sustituyente A, los ejemplos más específicos incluyen, pero sin limitación, SH; SSAr, donde Ar es un triazol o un pirazol, o SSAr, donde Ar es un heterociclo diferente.

Tal como se indica, los grupos químicos adsorbidos en la carga o la superficie de la carga para crear este tipo de carga modificada pueden ser un grupo químico individual o dos o más tipos diferentes de grupos químicos. Pueden estar presentes uno o más tipos diferentes de triazoles. Además, como opción, otros grupos químicos, aparte del triazol, también pueden estar presentes en la carga como grupo químico adsorbido.

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

La cantidad de grupo/s químico/s adsorbido/s puede ser cualquier cantidad sobre la carga. Por ejemplo, la cantidad total del grupo químico adsorbido puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 micromoles de grupos heterocíclicos/m² de área de superficie de carga, tal como se mide mediante adsorción de nitrógeno (método BET), incluyendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 micromoles/m², de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 micromoles/m² o de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 micromoles/m².

La carga que recibe el/los grupo/s químico/s adsorbido/s y/o el grupo químico unido, tal como se describe en el presente documento, puede ser cualquier carga convencional. La carga es una carga de partículas. Por ejemplo, la carga puede ser uno o más tipos de negro de carbono, uno o más tipos de óxidos de metal o cargas que contienen metal (por ejemplo, un óxido o una carga de o que contiene silicio, magnesio, calcio, titanio, vanadio, cobalto, níquel, circonio, estaño, antimonio, cromo, neodimio, plomo, bario, cesio y/o molibdeno) o uno o más tipos de otras cargas que contienen carbono, tales como un agregado de múltiples fases que comprende al menos una fase de carbono y al menos una fase de especie que contiene metal o una fase de especie que contiene silicio (también conocido como negro de carbono tratado con silicio). La carga puede ser un negro de carbono recubierto de sílice, un negro de carbono oxidado, un negro de carbono sulfonado o una carga que tenga unido uno o más grupos químicos, tales como grupos orgánicos. Con respecto al negro de carbono, el negro de carbono puede ser cualquier negro de carbono de tipo ASTM, tal como un negro de carbono de tipo ASTM-100 a ASTM-1000. La carga puede ser uno o más tipos de cargas de calidad de refuerzo, cargas de calidad de neumático o cargas de calidad de caucho, tales como los negros de carbono de calidad de neumático o los negros de carbono de calidad de caucho. Otros ejemplos de cargas incluyen carbonato de calcio, arcilla, talco, silicatos y similares.

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

La carga o el agente de refuerzo, tal como el negro de carbono, puede ser cualquier negro de carbono y/o sílice disponible en el mercado, tal como aquellos proporcionados por Cabot Corporation, Degussa o Evonik Corporation y similares. No existe ningún tipo de crítica en absoluto con respecto al tipo de negro de carbono, sílice u otra carga que se pueda usar para formar la/s carga/s modificada/s de la presente invención. Por tanto, las cargas, tales como el negro de carbono y/o la sílice, pueden tener cualquier propiedad física, analítica y/o morfológica. Los ejemplos de negros de carbono adecuados incluyen aquellos enumerados en el presente documento, así como negros de horno no conductores o conductores, negros de carbono Black Pearls® de Cabot, negros de carbono Vulcan® de Cabot, negros de carbono Sterling® de Cabot, negros de carbono Regal® de Cabot, negros de carbono Spheron® de Cabot, negros de carbono Monarch® de Cabot, negros de carbono Eلفتex® de Cabot, negros de carbono Emperor® de Cabot, negros de carbono IRX™ de Cabot, negros de carbono Mogul® de Cabot, negros de carbono CRX™ de Cabot, negros de carbono CSX™ de Cabot, negros de carbono Ecoblack™ de Cabot, negros de carbono CK-3 de Degussa, negros de carbono Corax® de Degussa, negros de carbono Durex® de Degussa, negros de carbono Ecorax de Degussa, negros de carbono Printex® de Degussa, negros de carbono Purex® de Degussa. Otros ejemplos incluyen negros de lámpara, negro de carbono que tiene unido uno o más grupos químicos, tales como un grupo orgánico, negros de carbono tratados con silicio, negros de carbono tratados con metal, negros de carbono recubiertos de sílice, negro de carbono tratado químicamente (por ejemplo, tratado con tensioactivo) y cualquier calidad de negro de carbono o sílice.

El negro de carbono puede tener una o más de las siguientes propiedades. El área de superficie de CTAB puede ser

de 10 m²/g a 400 m²/g, tal como de 20 m²/g a 250 m²/g o de 50 m²/g a 150 m²/g. El índice de yodo puede ser de 10 m²/g a 1.000 m²/g, de 20 m²/g a 400 m²/g, o de 20 a 300 m²/g o de 50 m²/g a 150 m²/g. La DBPA puede ser de 20 ml/100 g a 300 ml/100 g, tal como de 30 ml/100 g a 200 ml/100 g o de 50 ml/100 g a 150 ml/100 g. Muchos materiales de partida de negro de carbono adecuados están disponibles en el mercado. Los ejemplos representativos de negros de carbono comerciales incluyen negros de carbono comercializados con las marcas comerciales Regal®, Sterling® y Vulcan®, disponibles a través de Cabot Corporation (tales como Regal® 330, Regal® 300, Regal® 90, Regal® 85, Regal® 80, Sterling® SO, Sterling® SO-1, Sterling® V, Sterling® VH, Sterling® NS-1, Vulcan® 10H, Vulcan® 9, Vulcan® 7H, Vulcan® 6, Vulcan® 6LM, Vulcan® 3, Vulcan® M, Vulcan® 3H, Vulcan® P, Vulcan® K, Vulcan® J y Vulcan® XC72). Se pueden usar los negros de carbono disponibles a través de otros proveedores. El producto de carbono de partida puede ser una partícula de doble fase, que comprenda una fase de carbono y una segunda fase, por ejemplo, un carburo u óxido de metal.

La carga, tal como el negro de carbono, puede tener una cantidad baja de PAH. El negro de carbono se puede formar de tal manera que el negro de carbono tenga una cantidad baja de PAH o el negro de carbono disponible en el mercado se puede tratar adecuadamente para retirar los PAH para formar negros de carbono que tengan una cantidad baja de PAH. El negro de carbono de la presente invención puede tener una cantidad baja de PAH con cualquier especificación convencional de negro de carbono de la ASTM, por ejemplo, con respecto a la absorción de yodo, la DBPA, la DBPA en estado triturado, el CTAB, el área de superficie de nitrógeno, el STSA y/o el poder colorante y similares. El negro de carbono puede ser un negro de carbono de especificación de la ASTM, tal como un negro de carbono N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787 y/o N990, que tenga las propiedades de especificación de la ASTM del negro de carbono de la serie N particular. El negro de carbono puede tener un STSA que varía de 20 m²/g a 150 m²/g o más. El negro de carbono puede ser cualquier negro de carbono de calidad de la ASTM que tenga una cantidad baja de PAH, tal como de un negro de carbono de la ASTM N110 a un negro de carbono de la ASTM N990 y más preferentemente un negro de carbono de la ASTM N110 a N500. Se puede formar cualquier calidad comercial de negro de carbono para que tenga una cantidad baja de PAH y/o se puede tratar posteriormente para que tenga una cantidad baja de PAH, basándose en la presente invención.

Para los fines de la presente invención, una cantidad baja de PAH incluye o se define mediante un bajo contenido de PAH 22. Tal como se ha indicado anteriormente, un PAH 22 es una medición de los PAH, tal como se expone en la Figura 1 de la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2008/159947. Para los fines de la presente invención, una cantidad baja de PAH se puede definir mediante un bajo contenido de PAH 22. Los ejemplos de cantidades adecuadas incluyen 500 ppm o menos, 400 ppm o menos, 300 ppm o menos, 200 ppm o menos, 150 ppm o menos, 125 ppm o menos, 100 ppm o menos, 75 ppm o menos, 50 ppm o menos, 25 ppm o menos, con respecto a la cantidad de PAH 22 presente en el negro de carbono. Los intervalos adecuados incluyen de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 500 ppm, de 5 ppm a 500 ppm, de 15 ppm a 500 ppm, de 5 ppm a 50 ppm, de 5 ppm a 100 ppm, de 1 ppm a 100 ppm, o de 1 ppm a 30 ppm, con respecto a la cantidad total de PAH 22 presente en el negro de carbono. En cualquiera de los intervalos o las cantidades proporcionados anteriormente, el límite inferior puede ser 0,1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm o 15 ppm. Los intervalos pueden ser exactos o aproximados (por ejemplo, "aproximadamente 1 ppm" y similares). Los intervalos de ppm se pueden aplicar a todos o cualquier número de PAH (por ejemplo, todos los PAH o uno o más de los PAH). Para los fines de la presente invención, el PAH 22 es una medición de los PAH identificados en la Figura 1 de la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2008/159947, a excepción del benzo(j)fluorantreno. Asimismo, el PAH 8, para los fines de la presente invención, es una medición de benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(b)fluorantreno, benzo(j)fluorantreno, benzo(k)fluorantreno, criseno y dibenzo(a,h)antraceno. BaP es una referencia a benzo(a)pireno.

El negro de carbono de la presente invención puede tener un contenido de PAH de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 2 microgramos/m², tal como de 0,2 a 1,5 microgramos/m² o de 0,3 a 1,25 microgramos/m², o de 0,4 a 1,0 microgramos/m² y similares.

En general, el negro de carbono puede ser un negro de horno, negro de conducto, negro de canal, negro térmico, negro de acetileno, negro de plasma, un producto de carbono que contenga especies que contengan silicio y/o especies que contengan metal y similares. El negro de carbono puede ser un negro de enfriamiento corto o enfriamiento largo.

Para los fines de la presente invención, se puede usar un negro de carbono de enfriamiento corto y se puede considerar un negro de carbono formado mediante un proceso en donde el negro de carbono, después de la formación de la pirólisis, se somete a un enfriamiento corto para detener las reacciones de formación de negro de carbono. El enfriamiento corto es un parámetro del proceso de fabricación de negro de carbono de horno que asegura el valor de la decoloración de tolueno de CB (sometido a ensayo según la ASTM D1618) del 95 % o menos. Los ejemplos de negros de carbono de enfriamiento corto incluyen, pero sin limitación, negro de carbono Vulcan® 7H, negro de carbono Vulcan® J, negro de carbono Vulcan® 10H, negro de carbono Vulcan® 10, negro de carbono Vulcan® K, negro de carbono Vulcan® M y negro de carbono N-121. El negro de carbono de enfriamiento corto puede ser un negro de carbono de horno. El negro de carbono de enfriamiento corto puede ser un negro de carbono de la ASTM N110 a N787. El negro de carbono de enfriamiento corto puede tener cualquiera de los parámetros descritos anteriormente

con respecto al contenido de PAH, el STSA, la relación de I_2No (mg/g)/STSA (m^2/g), el DBP y similares.

5 El negro de carbono puede ser un negro de carbono oxidado, tal como oxidado previamente usando un agente oxidante. Los agentes oxidantes incluyen, pero sin limitación, aire, gas de oxígeno, ozono, NO_2 (incluyendo las mezclas de NO_2 y aire), peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno, persulfatos, incluyendo persulfato de sodio, potasio o amonio, hipohalitos, tales como hipoclorito de sodio, halitos, halatos o perhalatos (tales como clorito de sodio, clorato de sodio o perclorato de sodio), ácidos oxidantes, tales como ácido nítrico, y oxidantes que contienen metales de transición, tales como sales de permanganato, tetróxido de osmio, óxidos de cromo o nitrato de amonio cérico. Se pueden usar mezclas de oxidantes, en particular, mezclas de oxidantes gaseosos, tales como oxígeno y ozono. Además, los negros de carbono preparados usando otros métodos de modificación de superficie para introducir grupos iónicos o ionizables en una superficie de pigmento, tales como cloración y sulfonación, también se pueden usar. Los procesos que se pueden emplear para generar negros de carbono oxidados previamente son conocidos en la técnica y varios tipos de negro de carbono oxidado están disponibles en el mercado.

Se proporcionan detalles con respecto a los negros de carbono tratados con silicio y los métodos la fabricación de los mismos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 5.830.930; 5.877.238; 6.028.137; y 6.323.273 B1.

15 También son adecuados como materiales de partida los negros de carbono recubiertos de sílice. Tales negros de carbono se describen, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.197.274 B1.

El negro de carbono tratado con silicio se puede oxidar con agentes oxidantes, tales como, por ejemplo, ácido nítrico y ozono, y/o se pueden combinar con un agente de acoplamiento, tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.323.273 B1.

20 Con respecto al óxido de metal, el óxido de metal puede ser alúmina, carga que contenga aluminio, óxido de zinc, carga que contenga zinc, una sílice o carga que contenga sílice, tal como sílice pirógena o sílice precipitada. La sílice puede ser sílice dispersable, ya que ese término se usa en los elastómeros. Los ejemplos más específicos incluyen sílice Z1165, Zeosil® HDS de Rhodia (Rhone-Poulenc), Ultrasil® 5000 GR y 7000 GR de Evonik Industries (Degussa) y las sílices Hi-Sil 223, Agilon 400 y Ciptane™ de PPG. El óxido de metal, tal como sílice, puede tener un CTAB de 100 m^2/g a 240 m^2/g y/o un BET de 100 a 240 m^2/g ; y/o un volumen de poro total de al menos 2,5 cm^3/g y/o una adsorción de aceite de DOP de 150 ml/100 g a 400 ml/100 g.

30 Para los fines de la presente invención, la carga que contiene sílice incluye cualquier carga que contenga un contenido de sílice de al menos el 0,1 % en peso, basándose en el porcentaje en peso de la carga. La carga que contiene sílice puede contener un porcentaje en peso de sílice de al menos el 0,3 % en peso, al menos el 0,5 % en peso, al menos el 1 % en peso, al menos el 5 % en peso, al menos el 7,5 % en peso, al menos el 10 % en peso, al menos el 15 % en peso, al menos el 17,5 % en peso, al menos el 20 % en peso, al menos el 25 % en peso, al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 90 % en peso o del 0,1 % en peso al 100 % en peso, del 2 % en peso al 100 % en peso, del 5 % en peso al 99 % en peso, del 10 % en peso al 90 % en peso, del 15 % en peso al 90 % en peso, del 15 % en peso al 50 % en peso, del 15 % en peso al 35 % en peso o de menos del o igual al 50 % en peso y cualquier otro porcentaje en peso, basándose todos los porcentajes en peso en el peso total de la carga que contiene sílice. La carga que contiene sílice puede ser o incluir sílice precipitada, sílice pirógena, negro de carbono recubierto de sílice y/o negro de carbono tratado con silicio. Cualquiera de las cargas que contienen sílice se puede funcionalizar químicamente, tal como para tener grupos químicos unidos, tales como grupos orgánicos unidos. Se puede usar cualquier combinación de cargas que contengan sílice. Además, la/s carga/s que contiene/contienen sílice se puede/pueden usar en combinación con, como opción, cualquier carga que no contenga sílice, tal como negro/s de carbono.

45 En negro de carbono tratado con silicio, una especie que contiene silicio, tal como un óxido o carburo de silicio, se distribuye a través de al menos una parte del agregado de negro de carbono como parte intrínseca del negro de carbono. Los negros de carbono convencionales existen en forma de agregados, consistiendo cada agregado en una fase individual, que es carbono. Esta fase puede existir en forma de un cristalito grafitico y/o carbono amorfo y normalmente es una mezcla de las dos formas. Los agregados de negro de carbono se pueden modificar mediante la deposición de especies que contienen silicio, tales como sílice, sobre al menos una parte de la superficie de los agregados de negro de carbono. El resultado se puede describir como negros de carbono recubiertos de silicio.

50 Los materiales descritos en el presente documento como negros de carbono tratados con silicio no son agregados de negro de carbono que se hayan recubierto o modificado de otro modo, sino que, en realidad, representan un tipo diferente de agregado que tiene dos fases. Una fase es carbono, que seguirá estando presente como cristalito grafitico y/o carbono amorfo, mientras que la segunda fase es sílice (y, posiblemente, otras especies que contienen silicio). Por tanto, la fase de especie que contiene silicio del negro de carbono tratado con silicio es una parte intrínseca del agregado; esta se distribuye en al menos una parte del agregado. Una diversidad de negros tratados con silicio está disponible a través de Cabot Corporation con el nombre Ecoblack™ CRX2125 y CRX4210. Se apreciará que los

agregados de múltiples fases son bastante diferentes de los negros de carbono recubiertos de sílice mencionados anteriormente, que consisten en agregados de negro de carbono formados previamente y de fase individual que tienen especies que contienen silicio depositadas sobre su superficie. Tales negros de carbono se pueden tratar en superficie con el fin de colocar una funcionalidad de sílice sobre la superficie del agregado de negro de carbono, tal como se describe en, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 6.929.783.

El negro de carbono tratado con silicio puede incluir regiones que contengan silicio principalmente en la superficie de agregado del negro de carbono, pero aun así ser parte del negro de carbono y/o el negro de carbono tratado con silicio puede incluir regiones que contengan silicio distribuidas en el agregado de negro de carbono. El negro de carbono tratado con silicio se puede oxidar. El negro de carbono tratado con silicio puede contener de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 50 % de silicio en peso, basándose en el peso del negro de carbono tratado con silicio. Estas cantidades pueden ser de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso o de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso de silicio, basándose todas en el peso del negro de carbono tratado con silicio.

Con respecto al proceso para formar la carga modificada que tiene uno o más grupos químicos adsorbidos, se puede usar cualquier técnica de adsorción convencional. Por ejemplo, el grupo químico que se desea que esté en la carga o sobre la superficie de la carga para formar esta versión de la carga modificada se puede disolver en un disolvente adecuado y aplicar a la superficie de la carga, en donde el disolvente se puede retirar, a continuación, tal como mediante técnicas de evaporación. Como alternativa, el producto químico a adsorber en la superficie de la carga para formar la carga modificada se puede fundir. Se puede usar cualquier manera de contacto de la carga con el producto químico a adsorber en la superficie de la carga, tal como técnicas de recubrimiento por pulverización y similares. La solución química a adsorber en la carga se puede mezclar en conjunto en un peletizador de vástago y, a continuación, el disolvente se puede evaporar.

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

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

El grupo químico puede ser al menos un grupo orgánico. El grupo orgánico puede incluir o ser un grupo alquilo y/o un grupo aromático. Los ejemplos más específicos incluyen un grupo alquilo C₁₋₂₀ o un grupo aromático C₆₋₁₈, tales como un grupo alquilo C_{1-C₁₂} o uno o más grupos aromáticos C_{6-C₁₂}. Los ejemplos de grupos unidos pueden incluir un grupo alquilo o aromático que tiene uno o más grupos funcionales que pueden ser iguales que el sustituyente A descrito en el presente documento. El grupo alquilo y/o grupo aromático se pueden unir directamente a la carga.

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

La carga modificada que tiene grupos químicos unidos se puede preparar usando y adaptando los métodos descritos en las patentes estadounidenses n.º 5.554.739; 5.707.432; 5.837.045; 5.851.280; 5.885.335; 5.895.522; 5.900.029; 5.922.118; 6.042.643; 6.398.858; 7.175.946; 6.471.763; 6.780.389; 7.217.405; 5.859.120; y 6.290.767; las publicaciones de solicitudes de patentes estadounidenses n.º 2003-0129529 A1; 2002-0020318; 2002-0011185 A1; y 2006-0084751 A1 y la publicación de PCT n.º WO 99/23174. Estas referencias describen, en parte, el uso de la química de diazonio para unir grupos funcionales a pigmentos. Solo como ejemplo, estos procesos se han adaptado y usado para formar las cargas modificadas usadas en la presente invención (que tienen grupos químicos unidos).

Una versión amino de un triazol y/o imidazol (ejemplos proporcionados en el apartado de Ejemplos de la presente solicitud) se puede usar y, a continuación, usando la reacción de diazonio, por ejemplo, descrita en las patentes anteriores, se puede unir a la carga para formar esta versión de la carga modificada que tiene un grupo químico unido, tal como un grupo orgánico y tal como uno unido a al menos un grupo triazol y/o grupo imidazol unido. El grupo triazol y/o imidazol unido se ejemplifica adicionalmente, a continuación, para otra versión de una carga modificada y también se podría aplicar en el presente caso.

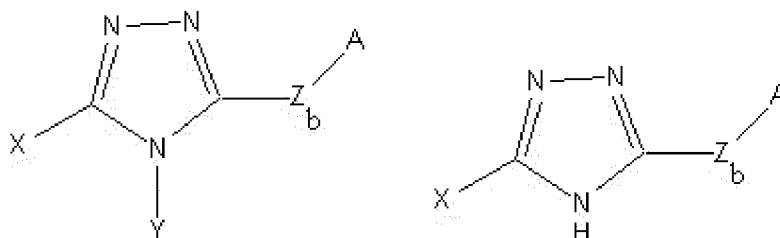
La carga modificada (con grupos químicos unidos) se puede preparar usando cualquier método conocido por parte de aquellos expertos en la técnica para la unión de grupos químicos. Por ejemplo, las cargas modificadas se pueden preparar usando los métodos descritos en las patentes/publicaciones citadas anteriormente. Otros métodos para la preparación de las cargas modificadas incluyen hacer reaccionar una carga que tiene grupos funcionales disponibles con un reactivo que comprende el grupo orgánico, tal como se describe en, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 6.723.783. Tales cargas funcionales se pueden preparar usando los métodos descritos en las referencias citadas

anteriormente. Además, las cargas modificadas que contienen grupos funcionales unidos también se pueden preparar mediante los métodos descritos en las patentes estadounidenses n.º 6.831.194 y 6.660.075, las publicaciones de patentes estadounidenses n.º 2003-0101901 y 2001-0036994, la patente canadiense n.º 2.351.162, la patente europea n.º 1.394.221 y la publicación de PCT n.º WO 04/63289, así como en N. Tsubokawa, Polym. Sci., 17, 417, 1992.

5 La cantidad de grupos unidos puede variar, dependiendo del uso deseado de la carga modificada y el tipo de grupo unido. Por ejemplo, la cantidad total de grupo orgánico unido puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6,0 micromoles de grupos/m² de área de superficie de carga, tal como se mide mediante adsorción de nitrógeno (método BET), incluyendo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 micromoles/m², de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0 micromoles/m² o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2,0 micromoles/m².

10 Los ejemplos de los grupos triazol y/o imidazol son los mismos que para los grupos químicos adsorbidos descritos anteriormente, con la excepción de que estos grupos se unen, por ejemplo, por medio de un enlace químico a la carga. Los ejemplos de los grupos químicos unidos se exponen a continuación.

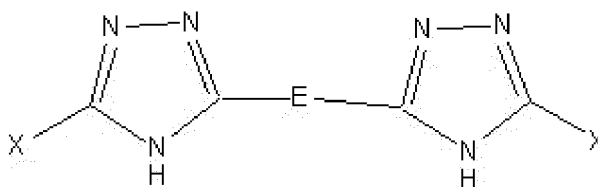
Para los fines de la presente invención, el triazol incluye un grupo químico que tiene un grupo que contiene triazol. El triazol puede ser un 1,2,4 triazol o un 1,2,3 triazol. El triazol puede ser un tior o un politriazol que contiene polisulfuro. Los grupos 1,2,4 triazol o que contienen 1,2,4 triazol se prefieren como grupos químicos triazol adsorbidos y/o unidos en vista de las propiedades logradas, en especial, en los materiales compuestos elastoméricos. Con respecto al triazol unido, los ejemplos incluyen, pero sin limitación, los siguientes:



o

16

20 o



o tautómeros del mismo,

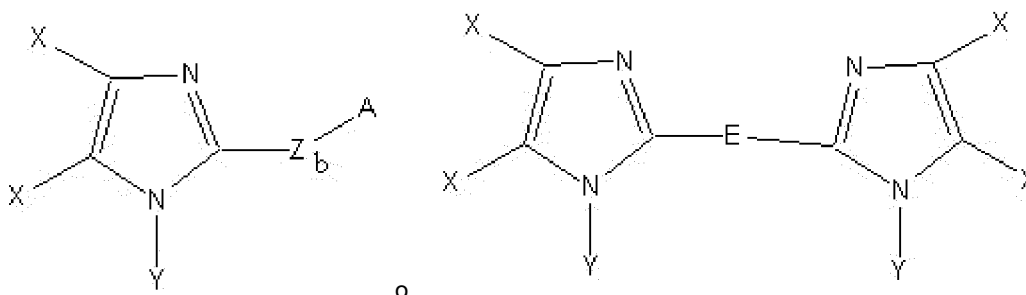
en donde los sustituyentes son los mismos que se han indicado anteriormente, con la excepción de que X (o una de las X) es o incluye un enlace a la carga para unirse.

25 En las Fórmulas de triazol,
 Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C₁-C₄), donde b es 0 o 1;
 al menos una X comprende un enlace a la carga y cualquier X restante comprende un enlace a la carga o un grupo funcional, tal como los diversos sustituyentes A y/o R descritos en el presente documento;
 A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindil)-
 30 SR, 2-(1,3-ditiano) o 2-(1,3-ditio)lano; o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más del/de los grupo/s funcional/es;
 donde R y R', que son iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquilo ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido en C₁-C₁₂; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sustituido o no sustituido;
 35 k es un número entero de 1 a 8, cuando R es H y, de otro modo, k es de 2 a 8;
 Q es (CH₂)_w, (CH₂)_x O(CH₂)_z, (CH₂)_x NR(CH₂)_z o (CH₂)_x S(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a 6;
 E es un radical que contiene poliazufre; y
 el triazol puede estar opcionalmente sustituido en N con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄; e
Y es H, alquilo, arilo o NH₂.

En ejemplos específicos, el grupo unido a la carga puede ser o incluir un grupo mercapto-triazolilo, por ejemplo, un grupo 5-mercapto-1,2,4-triazol-3-ilo, y/o un grupo disulfuro de triazol y/o un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo. El grupo unido a la carga puede ser o incluir un grupo 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol-5-ilo y/o un grupo disulfuro de tiadiazol. Los grupos oxadiazol sustituidos o no sustituidos, así como otros grupos azol sustituidos o no sustituidos, por ejemplo, diazol, se pueden unir, por ejemplo, directamente, a la carga.

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



o tautómeros del mismo,

en donde los sustituyentes son los mismos que se han indicado anteriormente, con la excepción de que X (o una de las X) es o incluye un enlace a la carga para unirse.

En las Fórmulas de imidazol,

Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C₁-C₄), donde b es 0 o 1;

cada X comprende un enlace a la carga, H, alquilo (los ejemplos proporcionados en otras partes se aplican en el presente caso), arilo (los ejemplos proporcionados en otras partes se aplican en el presente caso) o NH₂, con la condición de que al menos una X comprenda un enlace;

Y es H o NH₂;

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

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

k es un número entero de 1 a 8;

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a 6; y E es un grupo que contiene poliazufre.

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

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

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

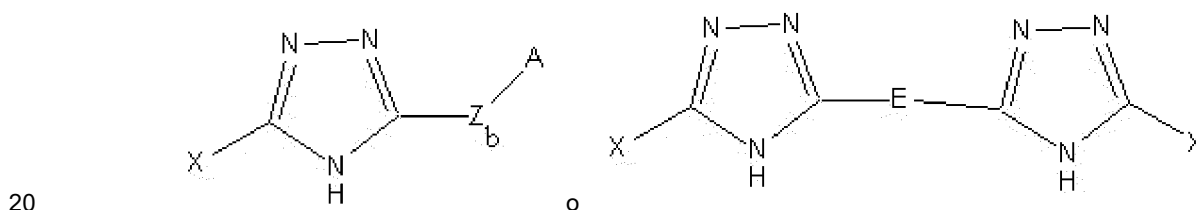
El grupo orgánico unido puede ser o comprender al menos un grupo aminometilfenilo y/o carboxifenilo.

5 El grupo orgánico unido puede ser o comprender X-C₆H₄-S-S-C₆H₄-X, donde al menos una X es un enlace a la carga y la otra X es un enlace a la carga o un grupo funcional, tal como el sustituyente A descrito en el presente documento.

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

10 Como opción, uno o más grupos químicos adicionales, pero diferentes, se pueden unir a la carga, tales como uno o más grupos químicos adicionales que son diferentes de un triazol unido y/o imidazol unido. El grupo químico unido puede ser cualquiera de los grupos químicos unidos descritos anteriormente y/o en las patentes mencionadas anteriormente, tal como un grupo alquilo unido y/o grupo aromático unido, por ejemplo, amino metil fenilo, carboxi fenilo o fenil disulfuro fenilo (C₆H₅-S-S-C₆H₄).

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

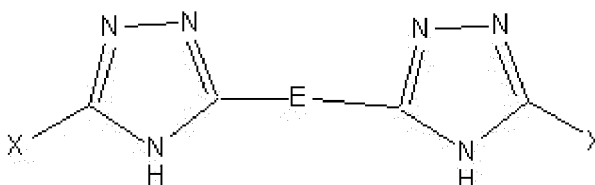


o tautómeros del mismo, en donde

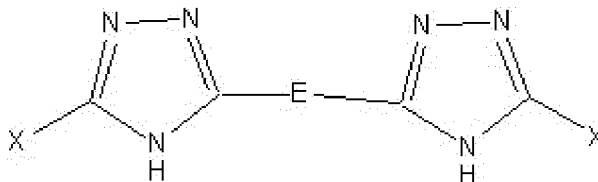
25 en donde Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C₁-C₄), donde b es 0 o 1;
al menos una X comprende un enlace a la carga y cualquier X restante comprende un enlace a la carga o un grupo funcional, tal como los diversos sustituyentes A o R descritos en el presente documento;
A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo) o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más del/de los grupo/s funcional/es;
30 donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquilo ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido en C₁-C₁₂; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sustituido o no sustituido; k es un número entero de 1 a 8;
Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a 6;
35 E es un radical que contiene poliazufre; y
el triazol puede estar opcionalmente sustituido en N con un sustituyente NDD', donde D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

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

Preferentemente, dicho triazol unido a dicha carga comprende:



o tautómeros del mismo;
y al menos una X es dicho enlace y la otra X es H, NH₂ u
OH; o dicho triazol unido a dicha carga comprende:



5 o tautómeros del mismo;

donde E es S₂,
X es H, OH o NH₂ o comprende un enlace a la carga, y
donde al menos una X comprende un enlace a la carga.

Dicho triazol unido a dicha carga puede ser un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo o un grupo 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-ilo.

10 A lo largo de la presente solicitud, con respecto a los grupos químicos unidos a la carga, el grupo químico se une a
través de al menos un enlace del grupo químico a la carga. En la presente solicitud, el sustituyente X puede representar
o comprender un enlace. Se ha de entender, para los fines de la presente invención, que el sustituyente X puede incluir
un enlace, así como otros sustituyentes o elementos, por ejemplo, con el fin de lograr el enlace a la carga. Por ejemplo,
15 X puede ser o consistir en un enlace. Como alternativa, X puede comprender un enlace. Por ejemplo, X puede ser un
enlace que incluya un grupo conector. El grupo conector puede ser un grupo conector silano o derivado de un agente
de acoplamiento de silano. El grupo conector puede ser o incluir un grupo que contenga Si, un grupo que contenga Ti,
un grupo que contenga Cr y/o un grupo que contenga Zr u otros grupos conectores adecuados que promuevan la
unión de un grupo químico a una carga, tal como una carga de óxido de metal, por ejemplo, sílice. Los ejemplos de
20 tales conectores que se pueden adoptar, para los fines de la presente invención, incluyen aquellos expuestos en las
patentes estadounidenses n.º 3.947.436; 5.159.009; y 5.116.886.

En la presente invención, en las diversas versiones (grupos adsorbidos y/o unidos) de la carga modificada de la
presente invención, la preparación de la carga modificada se puede producir y se debe producir antes de que la carga
se introduzca con otros ingredientes, tales como los ingredientes para formar una composición elastomérica, tal como
al menos un elastómero. Dicho de otra manera, el/los grupo/s químico/s usado/s en la presente invención se
25 adsorbe/adsorben previamente y/o une/unen previamente a la/s carga/s antes del mezclado o la formación de
compuestos o el contacto de otro modo de al menos un elastómero o al menos un polímero y/u otros componentes de
una formulación. Los presentes inventores han descubierto que diversas propiedades logradas mediante la presente
solicitud, en concreto, la histéresis y/o la resistencia a la abrasión, se pueden disminuir o no lograr del todo cuando se
intenta la modificación de la carga en presencia de otros ingredientes (por ejemplo, *in situ*), tal como el intento de
30 formar compuestos con al menos un elastómero y/o al menos un polímero.

Para los fines de la presente invención, se puede usar cualquier combinación de cargas modificadas usadas en la
presente invención. Por ejemplo, tal como se describe en el presente documento, se han descrito diversas versiones
de la carga modificada. Por ejemplo, una versión de la carga modificada de la presente invención es una carga que
tiene grupos adsorbidos y, opcionalmente, con grupos químicos unidos. Otra versión de la presente invención implica
35 una carga que tiene grupos químicos unidos sin ningún grupo adsorbido. Por tanto, como opción, una formulación, tal
como una formulación elastomérica, puede comprender una combinación de diversas cargas modificadas de la
presente invención, por ejemplo, algunas cargas modificadas que tienen uno o más grupos químicos adsorbidos se
puede usar en combinación con una o más de otras cargas modificadas que tienen grupos químicos unidos. Por tanto,
se puede usar cualquier combinación de las cargas modificadas en las formulaciones, tales como las formulaciones
40 elastoméricas o poliméricas.

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

45 La presente invención se refiere a composiciones elastoméricas o materiales compuestos elastoméricos, también
considerados composiciones o materiales compuestos de caucho. La composición elastomérica contiene al menos un
elastómero funcionalizado y al menos una carga modificada, tal como se ha definido anteriormente, y, opcionalmente,
uno o más componentes convencionales usados en las formulaciones de elastómero. Se puede usar más de un tipo
de carga modificada.

Los elastómeros funcionalizados de ejemplo incluyen, pero sin limitación, cauchos o polímeros funcionalizados (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros) de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dialquil-1,3-butadieno, donde alquilo puede ser metilo, etilo, propilo, etc., acrilonitrilo, etileno, propileno y similares. El elastómero funcionalizado puede ser, por ejemplo, un elastómero de dieno funcionalizado. Un elastómero de dieno puede ser el elastómero de base o material de caucho, que se puede funcionalizar y usar como componente de elastómero funcionalizado en la preparación de materiales compuestos elastoméricos de la presente invención. El elastómero de dieno puede ser, por ejemplo, poliisopreno, polibutadieno, cloropreno, un copolímero de un dieno y un compuesto aromático de vinilo, un copolímero de un dieno y al menos una alfa-olefina, un copolímero de butadieno e isopreno, un copolímero de isobutileno e isopreno, un terpolímero de butadieno, un compuesto aromático de vinilo e isopreno o cualquier combinación de los mismos. El elastómero de base (es decir, sin funcionalización) puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g), tal como se mide mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC en inglés), que varía de aproximadamente -120 °C a aproximadamente 0 °C. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, solución de SBR (o SSBR), caucho de estireno-butadieno (SBR en inglés), caucho natural y sus derivados, tales como caucho clorado, polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno) y derivados diluidos con aceite de cualquiera de los mismos. También se pueden usar combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los cauchos sintéticos de base particularmente adecuados pueden incluir: copolímeros de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 por ciento en peso de estireno y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 30 por ciento en peso de butadieno, tal como un copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados, tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno y similares, y copolímeros de tales dienos conjugados con un monómero que contiene un grupo etilénico copolimerizable con los mismos, tales como estireno, metil estireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alilo, vinil cetona, metil isopropenil cetona, metil vinil éter, ácidos alfametilén carboxílicos y los ésteres y las amidas de los mismos, tales como ácido acrílico y amida de ácido dialquilacrílico. También adecuados para su uso como elastómeros de base son los copolímeros de etileno y otras alfa olefinas altas, tales como propileno, 1-buteno y 1-penteno.

Los elastómeros funcionalizados pueden ser elastómeros que se han modificado para que no tengan uno o más grupos funcionales unidos a un polímero elastomérico. Las uniones, por ejemplo, pueden ser uniones químicas a la estructura del polímero de elastómero. Los grupos funcionales se pueden unir, por ejemplo, en los extremos terminales y/o colgantes de la estructura o cadena principal polimérica o cualquier cadena lateral de la misma y/o en otras localizaciones del elastómero. Los grupos funcionales pueden ser grupos orgánicos, grupos organometálicos o grupos metálicos o cualquier combinación de los mismos. Los grupos funcionales pueden incluir, por ejemplo, grupos amina, grupos silano, grupos aminosilano, grupos mercaptosilano, grupos hidroxilo, grupos carboxílicos, grupos epoxi, grupos acoplados con estaño o similares o cualquier combinación de los mismos. Un elastómero de dieno que se puede funcionalizar con uno o más de estos tipos de grupos puede ser, por ejemplo, un caucho de estireno-butadieno o cualquier otro elastómero de dieno. El elastómero de dieno funcionalizado puede estar funcionalizado con amina, funcionalizado con silano, funcionalizado con aminosilano, funcionalizado con mercaptosilano, funcionalizado con hidroxilo, funcionalizado con carboxílico, funcionalizado con triazol, funcionalizado con epoxi, acoplado con estaño o cualquier combinación de los mismos. Un elastómero se puede funcionalizar con un tipo individual de grupo funcional o puede tener diferentes tipos de grupos funcionales para ser polifuncional. El número de grupos funcionales en la molécula de elastómero puede ser al menos uno, o al menos dos, o al menos tres, o al menos cuatro o más. El contenido de cualquiera de los grupos carboxílicos, grupos amina, grupos silano, grupos aminosilano, grupos mercapto, grupos hidroxilo o grupos epoxi o las cantidades combinadas de los mismos de los elastómeros polifuncionalizados, unidos al caucho o elastómero de (co)polímero, puede ser, por ejemplo, de al menos aproximadamente 0,5 miliequivalentes/kg (mequiv./kg), o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200 mequiv./kg de (co)polímero de caucho (por ejemplo, elastómero de dieno), o de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 mequiv./kg de (co)polímero de caucho, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 mequiv./kg de (co)polímero de caucho u otras cantidades. El contenido de los grupos funcionales en el elastómero se puede determinar, por ejemplo, mediante un método de valoración potenciométrica u otra técnica adecuada conocida para el grupo funcional.

Los elastómeros funcionalizados con amina están disponibles en el mercado y son conocidos en la técnica, que se pueden usar como componente elastomérico funcionalizado de composiciones elastoméricas de la presente invención. Los elastómeros funcionalizados con amina están disponibles, por ejemplo, como el caucho de butadieno BR1256H a través de Zeon Chemical (Louisville, KY) y el caucho de estireno-butadieno en solución (SSBR en inglés) SLR4601 a través de Styron LLC (Berwyn, PA). Los elastómeros funcionalizados con amina que se pueden usar incluyen aquellos mostrados, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2011/0048605 A1. Los grupos amina pueden ser, por ejemplo, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, o forman parte de un monómero o un grupo organofuncional más grande reaccionado con o unido al (co)polímero de caucho. Los elastómeros funcionalizados con silano están disponibles en el mercado y son conocidos en la técnica, que se pueden usar en la presente invención. Los elastómeros funcionalizados con silano que se pueden usar incluyen aquellos mostrados, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.013.718. Estas composiciones de caucho funcionalizadas con silano, por ejemplo, se pueden basar en organosilano. Como ejemplos de agentes de funcionalización de organosilano que pueden reaccionar con el polímero de dieno pueden ser, por ejemplo, los dihalosilanos lineales que corresponden a

la Fórmula $R_1R_2SiX_2$, en donde R_1 y R_2 , que son idénticos o diferentes, indican un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o vinilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, X indica un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo. El diclorodimetilsilano, diclorodietilsilano, diclorodifenilsilano, diclorofenilmethylsilano y diclorovinilmethylsilano se pueden incluir como compuestos de dihalosilano. Los elastómeros funcionalizados con aminosilano están disponibles en el mercado y son conocidos en la técnica, que se pueden usar en la presente invención. Los elastómeros funcionalizados con aminosilano están disponibles, por ejemplo, como el caucho de estireno-butadieno en solución (SSBR) HPR355 a través de Japan Synthetic Rubber (JSR) Corporation (Nagoya, Japón). Los elastómeros funcionalizados con aminosilano que se pueden usar incluyen aquellos mostrados, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 7.342.070 B2. Estas composiciones de caucho funcionalizadas con aminosilano pueden ser cauchos de copolímero de diolefina conjugados. Los elastómeros funcionalizados con mercaptosilano son conocidos en la técnica, que se pueden usar en la presente invención. Los elastómeros funcionalizados con mercaptosilano que se pueden usar incluyen aquellos mostrados, por ejemplo, en las publicaciones de solicitudes de patente estadounidenses n.º 2011/0082253 A1 y 2010/0186868 A1. Los elastómeros funcionalizados con hidroxilo están disponibles en el mercado y son conocidos en la técnica, que se pueden usar en la presente invención. Los elastómeros funcionalizados con hidroxilo están disponibles, por ejemplo, como los cauchos de estireno-butadieno en solución (SSBR) NS612 y NS616 a través de Zeon Chemical. Los elastómeros funcionalizados con carboxílico están disponibles en el mercado y son conocidos en la técnica, que se pueden usar en la presente invención. Un grupo carboxílico o carboxilo se puede referir a un grupo que incluye al menos una estructura de -COOH. Los elastómeros funcionalizados con carboxílico están disponibles, por ejemplo, como el caucho de estireno-butadieno en solución (SSBR) VP PBR 4003 a través de Lanxess (Orange, TX). Los elastómeros funcionalizados con carboxílico que se pueden usar incluyen aquellos mostrados, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 7.396.870 B2. Los elastómeros funcionalizados con epoxi están disponibles en el mercado y son conocidos en la técnica, que se pueden usar en la presente invención. Un grupo epoxi o epóxido se puede referir a un grupo que incluye al menos un grupo oxirano o etoxilina. Se puede usar un caucho natural epoxidado, por ejemplo, que tenga un grado de epoxidación de aproximadamente el 5 % en moles a aproximadamente el 60 % en moles o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 55 % en moles u otros valores. Los elastómeros funcionalizados con epoxi están disponibles en el mercado, por ejemplo, como el caucho ENR25 (caucho natural epoxidado al 25 % en moles), tal como Ekoprena 25 ENR a través de Mardec Berhad. Los elastómeros funcionalizados con epoxi que se pueden usar incluyen aquellos mostrados, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.969.739 B2. Un elastómero se puede funcionalizar con un agente de acoplamiento de metal, tal como un agente de acoplamiento de estaño. Los elastómeros funcionalizados con agentes de acoplamiento de estaño están disponibles, por ejemplo, como el polímero Duradene™ 739 a través de Firestone Polymers (Akron OH) y NS-116R a través de Zeon Chemical. Los métodos para la preparación de los elastómeros funcionalizados, tales como los elastómeros de dieno funcionalizados, se conocen y pueden incluir métodos, tales como los que se muestran en los documentos de patente mencionados anteriormente. Otros ejemplos de elastómeros funcionalizados que se pueden usar incluyen aquellos expuestos en las patentes estadounidenses n.º 7.836.928 y 7.754.819. Asimismo, el elastómero funcionalizado puede ser un homopolímero, copolímero o terpolímero.

Los elastómeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la presente invención, que pueden tener funciones a lo largo y/o en los extremos de la cadena, se pueden usar solos en una composición o se pueden usar en una combinación con cualquier otro elastómero, tal como aquellos usados convencionalmente en los neumáticos, tales como el caucho natural o una combinación basada en caucho natural y un elastómero sintético, o, como alternativa, se pueden usar con otro elastómero de dieno que posiblemente se pueda funcionalizar parcial o totalmente con diferentes funciones a lo largo de la cadena. Las cantidades de adición de carga modificada que se muestran en el presente documento en cuanto a las composiciones elastoméricas se pueden aplicar a las composiciones que usan elastómero funcionalizado. Tal como se observa adicionalmente a continuación, las composiciones de caucho funcionalizadas pueden contener, además del elastómero funcionalizado y el agente de carga y acoplamiento, diversos adyuvantes de procesamiento, diluyentes de aceite, antidegradantes y/u otros aditivos.

Como opción, un látex alimentado continuamente y una carga, tal como una suspensión de negro de carbono, se pueden introducir y agitar en un tanque de coagulación. Esto también se conoce como técnica de "mezclado en húmedo". La suspensión de látex y carga se puede mezclar y coagular en el tanque de coagulación hasta dar pequeñas perlas, denominadas "grumos en húmedo". Los diversos procesos y técnicas descritos en las patentes estadounidenses n.º 4.029.633; 3.048.559; 6.048.923; 6.929.783; 6.908.961; 4.271.213; 5.753.742; y 6.521.691 se pueden usar para esta combinación de carga con elastómero y coagulación del látex. Este tipo de formulación elastomérica se puede usar con las cargas modificadas de la presente invención usando las diversas técnicas, formulaciones y otros parámetros descritos en estas patentes y procesos, con la excepción de que se usan las cargas modificadas de la presente invención.

Los ejemplos de látex de caucho natural incluyen, pero sin limitación, látex de campo, concentrado de látex (producido, por ejemplo, mediante evaporación, centrifugación o concentrado por flotación), látex de escoria (por ejemplo, el sobrenadante que queda después de la producción de concentrado de látex mediante centrifugación) y mezclas de dos o más de estos en cualquier proporción. El látex debe ser adecuado para el proceso de mezcla madre en húmedo seleccionado y el fin o la aplicación prevista del producto de caucho final. El látex se proporciona típicamente en un líquido de vehículo acuoso. La selección de un látex o una combinación de látex adecuados se encontrará dentro de

la capacidad de aquellos expertos en la materia, dado el beneficio de la presente divulgación y el conocimiento de los criterios de selección generalmente bien reconocidos en la industria.

Los materiales compuestos de elastómero se pueden preparar con una alimentación de carga de al menos aproximadamente 40 ppcc, al menos aproximadamente 50 ppcc, al menos aproximadamente 55 ppcc, al menos aproximadamente 60 ppcc, al menos aproximadamente 65 ppcc o al menos aproximadamente 70 ppcc de negro de carbono, por ejemplo, de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 ppcc, de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 ppcc, de aproximadamente 55 a aproximadamente 80 ppcc, de 60 a aproximadamente 85 ppcc, de 65 a aproximadamente 90 ppcc, de 70 a aproximadamente 90 ppcc, de 40 a aproximadamente 60 ppcc, entre 50 y aproximadamente 65 ppcc, de 55 a aproximadamente 80 ppcc, de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 ppcc, de aproximadamente 65 a aproximadamente 80 ppcc o de aproximadamente 70 a aproximadamente 80 ppcc.

Se pueden usar uno o más agentes de acoplamiento en la presente invención. El agente de acoplamiento puede ser o incluir uno o más agentes de acoplamiento de silano, uno o más agentes de acoplamiento de circonato, uno o más agentes de acoplamiento de titanato, uno o más agentes de acoplamiento de nitro o cualquier combinación de los mismos. El agente de acoplamiento puede ser o incluir bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano (por ejemplo, Si 69 a través de Evonik Industries, Struktol SCA98 a través de Struktol Company), bis(3-trietoxisililpropil)disulfano (por ejemplo, Si 75 y Si 266 a través de Evonik Industries, Struktol SCA985 a través de Struktol Company), 3-tiocianatopropiltriétoxil silano (por ejemplo, Si 264 a través de Evonik Industries), gamma-mercaptopropil-trimétoxil silano (por ejemplo, VP Si 163 a través de Evonik Industries, Struktol SCA989 a través de Struktol Company), gamma-mercaptopropil-triétoxil silano (por ejemplo, VP Si 263 a través de Evonik Industries), dineoalcanolatodi(3-mercapto) propionato-O de circonio, N,N'-bis(2-metil-2-nitropropil)-1,6-diaminohexano, agente de acoplamiento de silano NXT (un silano funcional de tiocarboxilato: 3-octanoiltio-1-propiltriétoxil silano) a través de Momentive Performance Materials, Wilton, CT, y/o agentes de acoplamiento que son químicamente similares o que tienen uno o más de los mismos grupos químicos. Los ejemplos específicos adicionales de agentes de acoplamiento, por nombres comerciales, incluyen, pero sin limitación, VP Si 363 a través de Evonik Industries. El agente de acoplamiento puede estar presente en cualquier cantidad en el material compuesto elastomérico. Por ejemplo, el agente de acoplamiento puede estar presente en el material compuesto elastomérico en una cantidad de al menos 0,2 partes por cien partes de carga, tal como la sílice (en masa), de aproximadamente 0,2 a 60 partes por cien de carga, tal como la sílice, de aproximadamente 1 a 30 partes por cien de carga, tal como la sílice, de aproximadamente 2 a 15 partes por cien de carga, tal como la sílice, o de aproximadamente 5 a 10 partes por cien de carga, tal como la sílice.

Se pueden usar uno o más antioxidantes en cualquiera de los procesos de la presente invención. El antioxidante (un ejemplo de un inhibidor de la degradación) puede ser un antioxidante de tipo amina, un antioxidante de tipo fenol, un antioxidante de tipo imidazol, una sal de metal de carbamato, una o más para-fenilén diaminas y/o una o más dihidrotrimetilquinolinas, un antioxidante de quinina polimerizada y/o una cera y/u otros antioxidantes usados en las formulaciones de elastómero. Los ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6-PPD, por ejemplo, ANTIGENE 6C, disponible a través de Sumitomo Chemical Co., Ltd., y NOCLAC 6C, disponible a través de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C a través de Seiko Chemical Co., Ltd., 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina polimerizada, resina D Agerite, disponible a través de R. T. Vanderbilt, butilhidroxitolueno (BHT) y butilhidroxianisol (BHA) y similares. Otros antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilendiamina y otros, tales como, por ejemplo, aquellos desvelados en The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346. Un antioxidante y un antiozonato son, colectivamente, inhibidores de la degradación. Estos inhibidores de la degradación incluyen, ilustrativamente, una funcionalidad química, tal como una amina, un fenol, un imidazol, una cera, una sal de metal de un imidazol y combinaciones de los mismos. Los inhibidores de la degradación específicos operativos en el presente documento incluyen, ilustrativamente, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, difenilamina octilada, 4,4'-bis(a,a'-dimetilbencil)difenilamina, 4,4'-dicumil-difenilamina, 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-*terc*-butilfenol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-metilciclohexilfenol), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-*terc*-butilfenol), 4,4'-butiliden-bis(3-metil-6-*terc*-butilfenol), fosfito de tris(fenilo nonilado), tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, 2-mercaptobencimidazol y 2-mercaptobencimidazol de zinc. Un ejemplo incluye al menos una amina y un imidazol. Opcionalmente, se puede usar una quinolina polimerizada. Las cantidades relativas de antioxidantes pueden incluir de 0,5 a 3 partes de amina, de 0,5 a 2,5 partes de imidazol y de 0,5 a 1,5 partes de quinolina polimerizada opcional. La amina de inhibición de la degradación puede ser 4,4'-bis(alfa-dimetilbencil)difenilamina, el imidazol puede ser 2-mercaptotoluimidazol de zinc y la quinolina polimerizada puede ser 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada. En general, los inhibidores de la degradación (por ejemplo, los antioxidantes) están típicamente presentes de 0,1 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de polímero o sistema de caucho (ppcc). Las cantidades típicas de antioxidantes pueden comprender, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 ppcc.

La composición de caucho puede ser para neumáticos o partes de neumáticos y puede utilizar una carga hidrófila. La carga hidrófila puede tener un grupo orgánico unido a la carga y el grupo orgánico es o incluye un grupo azol sustituido o no sustituido. El grupo puede ser un triazol, por ejemplo, un mercapto-triazol y/o un disulfuro de triazol. El grupo puede ser un tiadiazol, por ejemplo, un tiadiazol sustituido con tiol.

La carga modificada se puede combinar con ingredientes y aditivos de compuestos de neumáticos convencionales,

tales como cauchos, adyuvantes de procesamiento, aceleradores, materiales de reticulación y curado, antioxidantes, antiozonizantes, cargas y resinas, para preparar compuestos de neumáticos. Los adyuvantes de procesamiento incluyen, pero sin limitación, plastificantes, adherentes, diluyentes, acondicionadores químicos, agentes homogeneizantes y peptizantes, tales como mercaptanos, aceite sintético, petróleo y aceites vegetales, resinas y colofonias. Los aceleradores incluyen aminas, guanidinas, tioureas, tiuram, sulfenamidas, tiocarbamatos, xantatos y benzotiazoles. Los agentes de reticulación y curado incluyen peróxidos, azufre, donadores de azufre, aceleradores, óxido de zinc y ácidos grasos. Las cargas incluyen arcilla, bentonita, dióxido de titanio, talco, sulfato de calcio, sílice, silicatos y mezclas de los mismos.

Se puede usar cualquier procedimiento de mezclado convencional para combinar la carga modificada usada en la presente invención con otros componentes de un material compuesto de elastómero. Los procedimientos típicos usados para la formación de compuestos de caucho se describen en Maurice Morton, RUBBER TECHNOLOGY, 3ª Edición, Van Nordstrand Reinhold Company, Nueva York, 1987, y 2ª Edición, Van Nordstrand Reinhold Company, Nueva York, 1973. La mezcla de componentes, incluyendo el producto de negro de carbono modificado usado en la presente invención y un elastómero, preferentemente se mezcla termomecánicamente en conjunto a una temperatura entre 120 °C y 180 °C.

Por ejemplo, los materiales compuestos elastoméricos de la presente invención se pueden obtener mediante técnicas adecuadas que emplean, por ejemplo, el mezclado en una etapa individual o en múltiples etapas en una mezcladora interna, tal como una Banbury, mezcladoras Intermesh, una extrusora, en un molino o mediante la utilización de otro equipo adecuado, para producir una combinación homogeneizada. Las implementaciones específicas usan técnicas, tales como aquellas descritas en la patente estadounidense n.º 5.559.169, publicada el 24 de septiembre de 1996.

El curado se puede realizar mediante técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, las cargas modificadas usadas en la presente invención se pueden usar en composiciones de caucho que se curan con azufre, se curan con peróxido y así sucesivamente.

La/s carga/s modificada/s usada/s en la presente invención pueden mejorar una o más propiedades elastoméricas, tales como la histéresis y/o la resistencia a la abrasión. La mejora en la histéresis se puede medir mediante la medición de las propiedades de tan/delta.

El índice de abrasión es la relación de la tasa de abrasión de una composición de control interno dividida por la tasa de abrasión de una composición de caucho preparada con una carga modificada de la presente invención. Por razones de simplicidad, los valores del índice de abrasión relativa se usan en los Ejemplos a continuación. El índice de abrasión relativa se define como la relación del índice de abrasión de las composiciones de caucho con la carga modificada de la presente invención dividida por el índice de abrasión de las composiciones de caucho con carga sin tratar. En los Ejemplos, donde las cargas modificadas usadas en la presente invención se usan en combinación con otros tratamientos, el índice de abrasión relativa se define como la relación del índice de abrasión de las composiciones de caucho con carga modificada de la presente invención usadas en combinación con un segundo tratamiento dividida por el índice de abrasión de las composiciones de caucho con carga tratada con el mismo segundo tratamiento. En general, resulta deseable, en la producción de bandas de rodadura de neumáticos, utilizar cargas que produzcan bandas de rodadura de neumáticos con una resistencia a la abrasión satisfactoria y/o una resistencia a la rodadura reducida. Típicamente, las propiedades de desgaste de banda de rodadura de un neumático se relaciona con esta resistencia a la abrasión. Cuanto mayor es la resistencia a la abrasión, mayor es el número de millas que durará el neumático sin desgastarse. Los datos de abrasión en las composiciones de caucho se pueden determinar usando una máquina de ensayos de abrasión basada en una máquina tipo Lambourn (véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.995.197). Las tasas de abrasión (recorrido en centímetros cúbicos/centímetros) típicamente se miden con un deslizamiento del 14 % o el 21 %, basándose el deslizamiento en la velocidad relativa entre la rueda de muestra y la piedra de amolar.

También se ha descubierto que la carga modificada usada en la presente invención puede mejorar la histéresis, por ejemplo, mostrada mediante un valor de tan δ (delta) máxima relativa inferior, en comparación con la carga no tratada. Los valores de tan δ (delta) máxima relativa inferiores resultan deseables, ya que estos reflejan una resistencia a la rodadura reducida y una acumulación de calor reducida en la parte de banda de rodadura de un neumático. La resistencia a la rodadura reducida mejora la economía de combustible del automóvil y es un atributo deseable de un material compuesto de elastómero para su uso en la parte de banda de rodadura de un neumático.

La tan δ se midió con un espectrómetro dinámico de Rheometrics modelo ARES-2K a una frecuencia constante de 10 Hz, una temperatura constante y en modo de cizalla de deformación. Los barridos de deformación se realizaron del 0,1 % al 60 % de amplitud de deformación doble. Las mediciones se tomaron en diez puntos por década y se indicó la tan δ máxima medida. El valor de tan δ máxima relativa se define como la relación de la tan δ máxima medida en composiciones de caucho con carga modificada de la presente invención dividida por la tan δ máxima de composiciones de caucho con carga sin tratar. En los Ejemplos, donde las cargas modificadas anteriores se usan de acuerdo con la invención en combinación con otros tratamientos, la tan δ máxima relativa se define como la relación de la tan δ máxima medida en las composiciones de caucho con carga modificada usadas en la presente invención

usada en combinación con un segundo tratamiento dividida por la tan δ máxima medida en las composiciones de caucho con carga tratada con el mismo segundo tratamiento.

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

15 En la presente invención, una carga modificada, que puede ser una carga que tenga un grupo químico unido, tal como se describe en el presente documento, tiene la capacidad de mejorar la histéresis en una composición elastomérica y esto se puede comparar con cuando una composición de elastómero contiene la misma carga, pero está sin modificar. Dicho de otra manera, se pueden formar dos composiciones elastoméricas, conteniendo una la carga modificada de la presente invención, que es una carga A modificada para que tenga un grupo químico unido y esto se puede comparar
20 con la misma carga B, pero no se modifica con ningún grupo químico unido (por ejemplo, una carga B no modificada). Cuando se hace esta comparación, la carga modificada usada en la presente invención, que está presente en la composición elastomérica, puede mejorar la histéresis. Por ejemplo, la histéresis se puede disminuir en al menos el 1 %, al menos el 5 %, al menos el 10 %, al menos el 15 %, al menos el 20 %, al menos el 25 %, al menos el 30 %, al menos el 35 %, al menos el 40 %, al menos el 45 % o al menos el 50 %, tal como del 1 % al 50 %, en comparación con la carga no modificada.

Los beneficios mencionados anteriormente con respecto a la resistencia a la abrasión y la histéresis se pueden lograr al mismo tiempo en la presente invención o se pueden controlar individualmente. Más específicamente, la histéresis se puede mejorar (disminuir) y la resistencia a la abrasión se puede aumentar mediante el uso de una carga modificada que tenga un grupo químico adsorbido, tal como se describe en el presente documento, y un grupo químico unido, tal
30 como se describe en el presente documento. Los ejemplos del tipo de mejoras logradas con respecto a la histéresis y la resistencia a la abrasión (es decir, el porcentaje de mejora mencionado anteriormente) se pueden lograr en combinación y se puede lograr cualquier combinación de los diversos porcentajes de histéresis y resistencia a la abrasión mencionados anteriormente.

35 Preferentemente, la resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 10 % y la histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 5 %, o la resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 50 % y la histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 10 % o la resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 75 % y la histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 15 %.

La presente invención se aclarará adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos, que están destinados a ser de ejemplo de la presente invención.

40 Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 21,7 g de agua durante un período de aproximadamente cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g
45 de negro de carbono, 1.301 g de agua, 5,00 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante 50 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 8,1 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,53 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,89 % en peso de S, en comparación con el 0,65 %
50 en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 2: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,61 g de NaNO₂ en 23,1 g de agua durante un período de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono,

1.301 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,41 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,89 % en peso de S, en comparación con el 0,65 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 3: preparación de un producto de negro de carbono comparativo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono modificado usando sales de diazonio de APDS. Un peletizador por lotes que tenía una cámara de mezclado con un diámetro de 20,32 cm (8") y una longitud de 20,32 cm (8") se calentó hasta 60 °C y se cargó con 300 g de un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadieron 4-aminofenildisulfuro (19,0 g) y 209 g de agua. Después de mezclar brevemente, se añadieron 29,0 g de ácido sulfúrico al 27,9 %. Después de mezclar brevemente, se añadieron 52 g de una solución al 20 % de NaNO₂ en agua en algunas partes, con un mezclado intermedio breve durante cinco minutos. Se añadió agua (50 g) y se continuó el mezclado durante 30 min a 60 °C y el producto se retiró del peletizador, se suspendió en 4 l de agua y se filtró. El producto se lavó con etanol y, a continuación, se volvió a suspender en 4 l de agua. El pH se ajustó a 8 con solución de NaOH y la mezcla se filtró y lavó hasta que el filtrado tenía una conductividad de 225 µS/cm. El producto se secó al aire a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,61 % en peso de S, en comparación con el 0,60 % en peso de S del negro de carbono no tratado.

Ejemplo 4: preparación de un producto de negro de carbono comparativo

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono modificado usando sales de diazonio de ATP. Un peletizador por lotes que tenía una cámara de mezclado con un diámetro de 20,32 cm (8") y una longitud de 20,32 cm (8") se calentó hasta 60 °C y se cargó con 300 g de un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadieron 4-aminotiofenol (9,67 g) y 240 g de agua. Después de mezclar brevemente, se añadieron 14,5 g de ácido sulfúrico al 27,9 %. Después de mezclar brevemente, se añadieron 26 g de una solución al 20 % de NaNO₂ en agua en algunas partes, con un mezclado intermedio breve durante cinco minutos. Se añadió agua (50 g) y se continuó el mezclado durante 30 min a 60 °C y el producto se retiró del peletizador, se suspendió en 4 l de agua y se filtró. El producto se volvió a suspender en 4 l de agua. El pH se ajustó a 9 con solución de NaOH y la mezcla se filtró y lavó hasta que el filtrado tenía una conductividad de menos de 250 µS/cm. El producto se secó al aire a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,09 % en peso de S, en comparación con el 0,60 % en peso de S del negro de carbono no tratado.

Ejemplo 5: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se añadió una solución de 1,29 g de NaNO₂ en 11,9 g de agua durante un período de cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g de muestra intermedia X, 1.301 g de agua, 2,17 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 2,58 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante 75 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,07 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,80 % en peso de S, en comparación con el 0,65 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 6: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Una suspensión de 1.300 g de agua, 150 g de negro de carbono y 100 g de solución de hipoclorito de sodio Clorox se mezcló y calentó hasta 90 °C. El negro de carbono tenía un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. El mezclado se continuó durante 70 minutos y la suspensión se enfrió hasta 70 °C. El pH se ajustó a 4,9 con 0,166 g de H₂SO₄ concentrado. Se añadieron 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g) y 5,15 g de ácido metanosulfónico al 70 %. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 21,6 g de agua durante un período de diez minutos. El mezclado se continuó durante 65 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,6 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,38 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,87 % en peso de S, en comparación con el 0,65 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 7: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 1,30 g de NaNO₂ en 12,0 g de agua durante un período de seis minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua, 2,16 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 2,58 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. Se añadió ácido sulfanílico (6,49 g) y, a continuación, se añadió una solución de 2,59 g de NaNO₂ en 22,3 g de agua durante cinco minutos. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución acuosa de NaOH. El producto se recogió y se lavó con metanol usando un filtro de presión Millipore que tenía una membrana de 0,45 micrómetros. La dispersión resultante se secó a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,37 % en peso de S y el 0,58 % en peso de N, en comparación con el 0,65 % en peso de S y el 0,34 % en peso de N del negro de carbono no tratado.

Ejemplo 8: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,62 g de NaNO₂ en 21,8 g de agua durante un período de 15 minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.301 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,15 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante 65 minutos a 70 °C. Se añadió ácido sulfanílico (6,49 g) y, a continuación, se añadió una solución de 2,59 g de NaNO₂ en 23,1 g de agua durante aproximadamente diez minutos. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con una solución acuosa de NaOH. El producto se recogió, se lavó con agua/metanol al 50/50 y, a continuación, se lavó con metanol usando un filtro de presión Millipore que tenía una membrana de 0,45 micrómetros. La dispersión resultante se secó a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,31 % en peso de S y el 0,64 % en peso de N, en comparación con el 0,65 % en peso de S y el 0,34 % en peso de N del negro de carbono no tratado.

Ejemplo 9: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 22,4 g de agua durante un período de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.301 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,16 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. Se añadió ácido sulfanílico (3,24 g) y, a continuación, se añadió una solución de 1,32 g de NaNO₂ en 11,7 g de agua durante cuatro minutos. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se neutralizó con una solución acuosa de NaOH. El producto se recogió y se lavó con metanol usando un filtro de presión Millipore que tenía una membrana de 0,45 micrómetros. La dispersión resultante se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,24 % en peso de S y el 0,62 % en peso de N, en comparación con el 0,65 % en peso de S y el 0,34 % en peso de N del negro de carbono no tratado.

Ejemplo 10: preparación de un producto de negro de carbono tratado con silicio

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono tratado con silicio usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono tratado con silicio con un índice de yodo de 113, un STSA de 128 m²/g, una DBPA de 107 ml/100 g y un contenido de silicio del 2,64 % en peso. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 22,4 g de agua durante un período de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono tratado con silicio, 1.305 g de agua, 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,16 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante 65 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,04 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono tratado con silicio que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,54 % en peso de S, en comparación con el 0,35 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 11: preparación de un producto de negro de carbono tratado con silicio

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono tratado con silicio usado en la presente invención. Una suspensión de 1.300 g de agua, 150 g de negro de carbono tratado con silicio y 100 g de solución de hipoclorito de sodio Clorox se mezcló y calentó hasta 90 °C. Se usó un negro de carbono tratado con silicio con un índice de yodo de 113, un STSA de 128 m²/g, una DBPA de 107 ml/100 g y un contenido de silicio del 2,64 % en peso. El mezclado se continuó durante 65 minutos y la suspensión se enfrió hasta 70 °C. El pH se ajustó a 5,1 con 0,042 g de H₂SO₄ concentrado. Se añadieron 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g) y 5,17 g de ácido metanosulfónico al 70 %. Se añadió una solución de 2,62 g de NaNO₂ en 22,1 g de agua durante un período de diez minutos. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,6 con

solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,00 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,54 % en peso de S, en comparación con el 0,35 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

5 **Ejemplo 12: preparación de un producto de negro de carbono**

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 22,5 g de agua durante un período de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua, 4,33 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración y se lavó con 2,5 l de agua. El producto se combinó con dos lotes adicionales preparados sustancialmente de la misma manera. Una parte de esta mezcla se secó al vacío a 70 °C y se usó en el Ejemplo 26. El producto tenía el 1,49 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,88 % en peso de S, en comparación con el 0,65 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 13: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 3,91 g de NaNO₂ en 35,0 g de agua durante un período de cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.299 g de agua, 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 7,71 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,5 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,45 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,03 % en peso de S, en comparación con el 0,65 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 14: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono usado en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 5,21 g de NaNO₂ en 46,8 g de agua durante un período de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua, 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 10,3 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,6 con solución de NaOH. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,38 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,30 % en peso de S, en comparación con el 0,65 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo comparativo A

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

Muestra intermedia X

Una mezcladora Process All 4HV (4 l) se cargó con 600 g de un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. El material se mezcló durante diez minutos y se calentó hasta 55-75 °C. Se añadió solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30 %, 675 g) durante 20 min. El mezclado se continuó durante otros 30 minutos a 75 °C. El producto se secó durante una noche al aire a 130 °C.

Ejemplo comparativo B

Una parte de 150 g de muestra intermedia X se mezcló con 1.300 g de agua. El pH se ajustó a 7,7 con solución acuosa de NaOH, se filtró y se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo comparativo C

Una suspensión de 1.302 g de agua, 150 g de negro de carbono y 100 g de solución de hipoclorito de sodio Clorox se mezcló y calentó hasta 90 °C. El negro de carbono tenía un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. El mezclado se continuó durante una hora y la suspensión se enfrió hasta temperatura ambiente. El pH se ajustó a 7,5

con NaOH acuoso. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo comparativo D

5 Se añadió una solución de 2,62 g de NaNO₂ en 22,3 g de agua durante un período de diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua y 6,49 g de ácido sulfanílico a 70 °C. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. El mezclado se continuó durante una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,4 con una solución acuosa de NaOH. El producto se sometió a diafiltración hasta que la conductividad del efluente era de 350 µS/cm. La dispersión resultante se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 1,00 % en peso de S, en comparación con el 0,65 % en peso de S del negro de carbono no tratado.

Ejemplo comparativo E

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

Ejemplo comparativo F

15 Una suspensión de 1.300 g de agua, 150 g de negro de carbono tratado con silicio y 100 g de solución de hipoclorito de sodio Clorox se mezcló y calentó hasta 90 °C. Se usó un negro de carbono tratado con silicio con un índice de yodo de 113, un STSA de 128 m²/g, una DBPA de 107 ml/100 g y un contenido de silicio del 2,64 % en peso. El mezclado se continuó durante una hora y la suspensión se enfrió hasta temperatura ambiente. El pH se ajustó a 7,5 con NaOH acuoso. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C.

Ejemplo comparativo G

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

Características de rendimiento de materiales compuestos elastoméricos

25 La composición de los materiales compuestos elastoméricos preparados usando el negro de carbono o el producto de negro de carbono preparado de acuerdo con los Ejemplos anteriores se muestra en las Tablas A y B, a continuación. En todos los Ejemplos, a menos que se especifique de otro modo, los valores numéricos representan partes en peso.

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

40

Tabla A

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

Tabla B

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

En la Tabla I, se muestran los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de carbono (Ejemplos 15 y 16 de la presente invención), en comparación con el negro de carbono no tratado (Ejemplo 29).

5

Tabla I

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 15 | 78 | 188 | 140 |
| 16 | 92 | 218 | 160 |

Ambas muestras que incluyeron negro de carbono modificado (Ejemplos 15 y 16) mostraron valores de tangente delta máxima relativa mejorados (inferiores) e índices de abrasión relativa aumentados. Tal como se ha analizado anteriormente, resultan deseables unos valores de tangente delta máxima relativa inferiores, ya que estos reflejan una acumulación de calor reducida en el material compuesto de elastómero, cuando se somete a deformación cíclica. Un índice de abrasión relativa superior también resulta deseable y refleja una resistencia a la abrasión mejorada.

10

En comparación con los resultados obtenidos usando sales de diazonio de ATT, los datos de la Tabla II se refieren al rendimiento de los materiales compuestos elastoméricos que emplearon un producto de negro de carbono modificado usando sales de diazonio de agentes que contienen fenilo desvelados anteriormente: 4,4-aminofenildisulfuro (APDS) o 4-aminotiofenol (ATP). La Tabla II también muestra los datos de rendimiento del carbono no tratado.

15

Tabla II

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 17 | 72 | 65 | 86 |
| 18 | 85 | 70 | 87 |

El examen de los datos presentados en la Tabla I y en la Tabla II revela una mejora considerable en la resistencia a la abrasión del producto de negro de carbono derivado de la sal de diazonio de ATT, en comparación con el rendimiento de los materiales derivados de agentes de tratamiento anteriormente conocidos, al tiempo que se mantienen mejoras similares en la tangente delta. Se cree que esto se logra mediante la unión y adsorción de grupos triazol a la carga.

20

Se llevaron a cabo varios experimentos para investigar el rendimiento de los materiales compuestos elastoméricos que incluían el producto de negro de carbono obtenido mediante el uso de ATT en combinación con otros tratamientos.

La Tabla III, por ejemplo, muestra los datos de comparación del negro de carbono peroxidado con peróxido de hidrógeno con o sin modificación de ATT:

5

Tabla III

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 30 | 100 | 100 | 100 |
| 19 | 84 | 116 | 131 |

La Tabla IV muestra los datos de comparación del negro de carbono peroxidado con hipocloruro de sodio, con o sin modificación de ATT:

Tabla IV

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 31 | 100 | 100 | 100 |
| 20 | 72 | 76 | 71 |

10 Los resultados de los materiales compuestos elastoméricos preparados usando negro de carbono tratado con la sal de diazonio de ácido sulfanílico, con o sin ATT, se muestran en la Tabla V:

Tabla V

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 32 | 100 | 100 | 100 |
| 21 | 90 | 98 | 100 |
| 22 | 86 | 106 | 107 |
| 23 | 79 | 128 | 127 |

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

15

Tabla VI-A

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 33 | 100 | 100 | 100 |
| 24 | 88 | 103 | 109 |

Tabla VI-B

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 34 | 100 | 100 | 100 |
| 25 | 78 | 228 | 193 |

En todos los casos, los productos de carbono preparados a partir de la sal de diazonio de ATT tenían valores de tangente delta inferiores a los controles. En algunos casos, también se hallaron mejoras de moderadas a fuertes en la resistencia al desgaste.

20

También se realizaron experimentos para comparar los materiales compuestos elastoméricos que usaban un producto de negro de carbono que tenía el grupo triazol unido obtenido mediante el uso de sales de diazonio de ATT con las composiciones elastoméricas en las que ATT no se une, sino que, más bien, se mezcla físicamente con negro de

carbono durante la formación de compuestos con caucho, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 6.014.998. La Tabla VII muestra los datos de rendimiento obtenidos usando los productos de negro de carbono preparados de acuerdo con los Ejemplos 12, 13 y 14, así como los negros de carbono de los Ejemplos comparativos A y G.

- 5 El examen de los resultados presentados en la Tabla VII demuestra claramente que la unión a la superficie del negro de carbono de acuerdo con las realizaciones desveladas en el presente documento (por ejemplo, los Ejemplos 26, 27 y 28) mejora específicamente los atributos de rendimiento deseados. Además, estos Ejemplos muestran que el nivel de unión es un parámetro importante que se puede variar para lograr un rendimiento óptimo en el material compuesto de elastómero. Los compuestos preparados a partir de un negro de carbono con ATT de adsorción física (Ejemplo 35) mostraron una mejora con la resistencia a la abrasión. Los resultados del negro de carbono no tratado con la adición de ATT durante la formación de compuestos (Ejemplo 36) fueron inferiores a aquellos preparados con productos de negro de carbono de la presente invención.

Tabla VII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 26 | 94 | 168 | 145 |
| 27 | 65 | 185 | 160 |
| 28 | 72 | 185 | 157 |
| 35 | 98 | 114 | 109 |
| 36 | 99 | 90 | 94 |

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

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

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

Se añadió H₂SO₄ concentrado a una mezcla en agitación de 180,0 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y 2.958 g de agua. Se añadió una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % (87,8 g) y se continuó la agitación durante una noche. Una tira de ensayo de peróxido mostró que se consumió la totalidad del peróxido. El producto es una solución de sulfato de hidrógeno de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo.

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

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

Ejemplos 40 a 45: preparación de cargas modificadas

- 35 Estos Ejemplos ilustran la preparación de la carga modificada usada en la presente invención con un grupo adsorbido. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. El compuesto enumerado se disolvió en aproximadamente 1 l de disolvente y se mezcló con 150 g de negro de carbono durante aproximadamente 15 minutos. A continuación, se retiró el disolvente con un evaporador rotativo y se secó al vacío a 70 °C. Las partes de algunas muestras se sometieron a extracción Soxhlet durante una noche con metanol y se analizaron para determinar el contenido de azufre para confirmar la adsorción. El análisis de S resultante mostró que los compuestos adsorbidos se retiraron casi por completo, confirmando, por tanto, la adsorción y no la unión.

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

Ejemplo 46: preparación de una carga modificada

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

Ejemplo 47: preparación de una carga modificada

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

Ejemplo 48: preparación de una carga modificada

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

Ejemplo 49: preparación de una carga modificada

Se cargó una mezcladora Ross de 20 l con 11,26 kg de agua y 3,00 kg de negro de carbono y 1.543 g de una solución de 0,243 mmol/g de sal de sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo. El negro de carbono tenía un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Después de calentar hasta 70 °C, se añadieron 259 g de una solución al 20 % de NaNO₂ en agua durante 10 min. La mezcla se dejó agitar a 70 °C durante una hora y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadió una solución acuosa de NaOH al 40 % (37,6 g) y la mezcla se agitó durante 5 min adicionales. La mezcla se filtró y el producto se lavó con agua hasta que la conductividad era de aproximadamente 5.000 uS/cm. El producto se secó a 100 °C. El producto tenía el 1,35 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía el 1,04 % en peso de S, en comparación con el 0,75 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 50: preparación de una carga modificada

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

Ejemplo 51: preparación de una carga modificada

Este Ejemplo ilustra la preparación de una carga modificada usada en la presente invención. Un peletizador por lotes que tenía una cámara de mezclado con un diámetro de 20,32 cm (8") y una longitud de 20,32 cm (8") se calentó hasta

50 °C y se cargó con 224 g de un negro de carbono mullido con un índice de yodo de 149 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadieron agua (17 g) y 132 g de una solución de 0,235 mmol/g de sal de sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y la mezcla se mezcló a 500 rpm durante 1 minuto. Una solución al 4,21 % en peso de NaNO₂ (107 g) se pulverizó y el procesamiento se continuó durante 5 min adicionales. El producto se secó en un horno a 100 °C. Una muestra del producto de negro de carbono modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía el 0,79 % en peso de S, en comparación con el 0,47 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 52: preparación de una carga modificada

Este Ejemplo ilustra la preparación de una carga modificada usada en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 70 y una DBPA de 118 ml/100 g. Se añadió una solución de 1,56 g de NaNO₂ en 13,2 g de agua durante un período de aproximadamente cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua y 47,5 g de una solución de 0,241 mmol/g de sal de sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo a 70 °C. El mezclado se continuó durante 65 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 7,4 con 1,28 g de solución acuosa de NaOH al 40 %. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto de negro de carbono (120,0 g) se suspendió en 663 g de metanol y se añadieron 3,4 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo. Después de agitar durante 15 min, el metanol se retiró en un evaporador rotativo y el producto se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía el 1,41 % en peso de S, en comparación con el 1,31 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra, por tanto, tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 53: preparación de una carga modificada

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono modificado usado en la presente invención. Este tenía un contenido de PAH 22 de 25 ppm, en comparación con un contenido de PAH 22 de 710 ppm de un negro de carbono de referencia. El negro de carbono tenía un índice de yodo de 137 y un COAN de 120 ml/100 mg. Se añadió una solución de 2,60 g de NaNO₂ en 24,7 g de agua durante un período de seis minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua, 4,31 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y 5,14 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante 66 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. Una muestra del producto de negro de carbono modificado que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol durante una noche tenía el 0,77 % en peso de S, en comparación con el 0,48 % en peso de S del negro de carbono no tratado. La muestra tenía triazoles unidos y adsorbidos.

Ejemplo 54: preparación de un producto de negro de carbono

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto de negro de carbono modificado usado en la presente invención. Una suspensión de 1.302 g de agua, 150 g de negro de carbono y 100 g de solución de hipoclorito de sodio Clorox se mezcló y calentó hasta 90 °C. El negro de carbono tenía un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. El mezclado se continuó durante 60 minutos y la suspensión se enfrió hasta 70 °C. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. Se disolvió disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo (3,44 g) en aproximadamente 0,8 l de disolvente y se mezcló con 120 g de negro de carbono durante aproximadamente 15 minutos. A continuación, se retiró el disolvente con un evaporador rotativo y se secó al vacío a 70 °C. Las partes de la muestra se sometieron a extracción Soxhlet durante una noche con metanol y se analizaron para determinar el contenido de azufre. El análisis de S resultante muestra que el compuesto se pudo retirar casi por completo y, por tanto, el triazol se adsorbió en la carga.

Ejemplo 55: preparación de un producto de negro de carbono tratado con silicio modificado

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

Ejemplo 56: preparación de un producto de sílice modificado

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

Ejemplos 57 a 66: preparación de cargas modificadas

5 En estos Ejemplos, se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución al 10 % en peso de NaNO₂ en agua durante un período de aproximadamente cinco minutos a una mezcla en agitación de 300 g de negro de carbono, 2.600 g de agua, el compuesto indicado y ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante aproximadamente una hora a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente. Tal como se indica en la Tabla, algunos productos se purificaron mediante filtración, seguida de lavado con agua (A) o lavado con agua seguido de etanol y, a continuación, lavados con agua (B). Algunos productos se purificaron mediante centrifugación con dos o tres intercambios con agua (C) o agua seguido de etanol y, a continuación, agua (D). Los productos se secaron al vacío a 70 °C. Los productos tenían grupos orgánicos unidos.

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

10 Ejemplos 67 a 76: preparación de cargas modificadas

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

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

15 Ejemplo 77: preparación de una carga modificada

Este Ejemplo ilustra la preparación de una carga modificada usada en la presente invención. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 3,88 g de NaNO₂ en

5 35,3 g de agua durante un período de aproximadamente diez minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua, 6,86 g de 4-aminobencilamina y 17,05 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante 60 minutos a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se ajustó a un pH de 8,4 con 5,44 g de solución acuosa de NaOH al 40 %. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 2,5 l de agua y se secó al vacío a 70 °C. El producto de negro de carbono (120,1 g) se suspendió en 660 g de metanol y se añadieron 3,47 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo. Después de agitar durante 15 min, el metanol se retiró en un evaporador rotativo y el producto se secó al vacío a 70 °C. Se confirmó que los grupos absorbidos estaban en la carga.

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

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

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

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

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

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

Ejemplo 81: preparación de disulfuro de (1,2,4-triazol-3-ilmetil)

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

Ejemplo comparativo 82

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

Ejemplo comparativo 83

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

Ejemplo comparativo 84

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

Ejemplo comparativo 85

Esta es la sílice Zeosil 1165 usada en el Ejemplo 56.

Ejemplo comparativo 86

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

Ejemplo comparativo 87

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

Ejemplos 88 a 100: preparación de materiales

Estos Ejemplos ilustran la preparación de diversos materiales. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. El compuesto enumerado se disolvió en aproximadamente 1 l de disolvente y se mezcló con 150 g de negro de carbono durante aproximadamente 15 minutos. A continuación, se retiró el disolvente con un evaporador rotativo y se secó al vacío a 70 °C.

5

| Ejemplo | Compuesto | Cantidad, g | Disolvente |
|-------------------------------|---|-------------|---------------------------------|
| 88 (comparativo) | 3-amino-5-metil-1,2,4-triazol | 4,90 | Metanol |
| 89 (comparativo) | Disulfuro de 4,4'-aminofenilo | 4,66 | Metanol |
| 90 (comparativo) | 3-amino-1,2,4-triazol | 3,15 | Metanol |
| 91 (comparativo) | 1,2,4-triazol | 2,59 | Metanol |
| 92 (comparativo) | 1,2,3-triazol | 2,59 | Metanol |
| 93 (comparativo) | 1,2,3-triazol-4-tiol | 3,74 | Etanol |
| 94 (comparativo) | 2-mercaptobenzotiazol | 6,26 | CH ₂ Cl ₂ |
| 95 (comparativo) | 2-mercaptobenzimidazol | 5,62 | Metanol |
| 96 (comparativo) | Disulfuro de 1,2,3-triazol-4-ilo | 3,20 | Metanol |
| 97 (comparativo) | 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol | 5,62 | Metanol |
| 98 (comparativo) | 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol | 4,99 | Acetona |
| 99 (de la presente invención) | Disulfuro de (1,2,4-triazol-3-ilmetilo) | 4,28 | Metanol |
| 100 (comparativo) | Benzotriazol | 4,47 | Metanol |

Ejemplo 101: preparación de un material comparativo

Este Ejemplo ilustra la preparación de un material comparativo. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se disolvió disulfuro de benzoimidazol-2-ilo (5,62 g) en aproximadamente 1 l de dimetilformamida caliente y se mezcló con 150 g de negro de carbono durante aproximadamente 15 minutos. La mezcla se enfrió y filtró. El producto se lavó tres veces con agua y se secó al vacío a 70 °C.

10

Ejemplo 102: preparación de un material comparativo

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

15

Ejemplo 103: preparación de un material comparativo

Este Ejemplo ilustra la preparación de un producto comparativo de negro de carbono. Se usó un negro de carbono con un índice de yodo de 119 y una DBPA de 125 ml/100 g. Se añadió una solución de 2,59 g de NaNO₂ en 21,3 g de agua durante un período de cinco minutos a una mezcla en agitación de 150 g de negro de carbono, 1.300 g de agua, 4,33 g de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo y 5,15 g de ácido metanosulfónico al 70 % a 70 °C. El mezclado se continuó durante 65 min a 70 °C. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto se recogió mediante filtración, se lavó con 3 l de agua, 2 l de metanol y se secó al vacío a 70 °C. El producto tenía el 1,06 % en peso de S. Una muestra del producto de negro de carbono que se había sometido a extracción Soxhlet con metanol tenía el 0,97 % en peso de S, en comparación con el 0,75 % en peso de S del negro de carbono no tratado. Por tanto, la muestra tenía triazoles unidos y material residual extraíble que quedaba sobre la superficie.

20

25

Características de rendimiento de los materiales compuestos elastoméricos.

Los siguientes Ejemplos se refieren al uso de cargas modificadas de acuerdo con la presente invención o cargas comparativas en formulaciones elastoméricas para formar materiales compuestos elastoméricos. Se usaron varias formulaciones elastoméricas diferentes, dependiendo de la carga. A menos que se indique de otro modo, el método

30

de preparación de los materiales compuestos elastoméricos fue el mismo que en los Ejemplos 15-36 descritos anteriormente.

Formulaciones (en ppcc, a menos que se indique de otro modo):

5 **Formulación AA** (la Formulación AA se usó en los Ejemplos 29, 40, 42, 45, 88, 82, 52, 41, 43, 54, 89, 90, 46, 102, 87, 91-96, 47, 97, 98, 44, 49, 57, 67, 58, 68, 59, 69, 60, 70, 61, 71, 62, 72, 63, 73, 64, 74, 65, 75, 66, 76, 77, 83, 51, 86, 53, 48, 100, 102, 103 y 99, donde el negro de carbono se usó como carga o carga que se modificó)

| | |
|---|------|
| Duradene 739 | 100 |
| Negro de carbono (del Ejemplo n.º indicado) | 50 |
| Óxido de zinc | 3 |
| Ácido esteárico | 2 |
| Santoflex 6PPD | 1 |
| Azufre | 1,75 |
| Santocure CBS | 1,25 |
| Perkacit MBT | 0,2 |

Formulación BB (la Formulación BB se usó en los Ejemplos de la Tabla XIV de ATT y ATT2, en donde el grupo químico (el triazol) se añadió durante la formación de compuestos como comparativo)

Estas muestras tenían triazoles añadidos durante la formación de compuestos:

| Formulación BB | N.º 1 | N.º 2 |
|---|-------|-------|
| Duradene 739 | 100 | 100 |
| Negro de carbono (del Ejemplo n.º indicado) | 50 | 50 |
| 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol | 1,45 | |
| Disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo | | 1,44 |
| Óxido de zinc | 3 | 3 |
| Ácido esteárico | 2 | 2 |
| Santoflex 6PPD | 1 | 1 |
| Azufre | 1,75 | 1,75 |
| Santocure CBS | 1,25 | 1,25 |
| Perkacit MBT | 0,2 | 0,2 |

10 **Formulación CC** (la Formulación CC se usó en los Ejemplos 85, 56, 84 y 55, donde la carga era sílice o negro de carbono tratado con silicio (de la presente invención o comparativos de los mismos))

| Formulación CC | N.º 1 | N.º 2 | N.º 3 | N.º 4 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Duradene 739 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| SiO ₂ (Ej. 85) | 56 | | | |
| Ej. 56 | | 56 | | |
| Carga tratada con silicio (Ej. 84) | | | 50 | |
| Ej. 55 | | | | 50 |
| Bis(trietoxisililpropil)polisulfuro 2 | 4,48 | 4,48 | 2 | |
| Óxido de zinc | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ácido esteárico | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Santoflex 6PPD | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Azufre | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |

(continuación)

| Formulación CC | N.º 1 | N.º 2 | N.º 3 | N.º 4 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Santocure CBS | 1,7 | 1,7 | 1,4 | 1,4 |
| Difenilguanidina (DPG) | 1,5 | 1,5 | 0,7 | 0,7 |

La Tabla VIII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen las cargas modificadas de la presente invención que tienen un compuesto adsorbido de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol o 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfuro, en comparación con el negro de carbono no modificado (Ejemplo 29).

5

Tabla VIII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 40 | 93 | 183 | 143 |
| 42 | 94 | 173 | 145 |

Ambas muestras que incluyeron el negro de carbono modificado (Ejemplos) mostraron valores de tangente delta relativa mejorados (inferiores) e índices de abrasión relativa aumentados. Tal como se ha analizado anteriormente, resultan deseables unos valores de tangente delta relativa inferiores, ya que estos reflejan una acumulación de calor reducida en el material compuesto de elastómero, cuando se somete a deformación cíclica. Un índice de abrasión relativa superior también resulta deseable y refleja una resistencia a la abrasión mejorada.

10

La Tabla IX proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono de la presente invención que tiene un compuesto adsorbido de 1,2,4-triazol-3-il-disulfuro, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29) y un producto de negro de carbono comparativo que tiene un compuesto adsorbido no de 1,2,4-triazol-3-il-disulfuro.

15

Tabla IX

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|------------------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 45 | 105 | 233 | 206 |
| 88 (comparativo) | 106 | 69 | 67 |

La muestra que incluía un negro de carbono modificado que tenía un compuesto adsorbido de 1,2,4-triazol-3-il-disulfuro usado de acuerdo con la presente invención mostró índices de abrasión relativa aumentados sustancialmente mejorados y un valor de tangente delta similar a los controles. El producto de negro de carbono comparativo que tenía un compuesto adsorbido no de 1,2,4-triazol-3-il-disulfuro tuvo resultados de índice de abrasión sustancialmente reducidos.

20

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

25

Tabla X

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|-------------|--------------------------------|---|---|
| 85 (sílice) | 100 | 100 | 100 |
| 56 | 114 | 150 | 179 |

La muestra que incluía una sílice modificada que tenía el compuesto adsorbido de acuerdo con la presente invención mostró índices de abrasión relativa aumentados sustancialmente mejorados y solo aumentos de valores de tangente delta moderados con respecto al control.

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

5

Tabla XI

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---|--------------------------------|---|---|
| 84 (negro de carbono tratado con silicio) | 100 | 100 | 100 |
| 55 | 95 | 140 | 147 |

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

10 La Tabla XII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tiene un compuesto adsorbido de 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfuro y grupos orgánicos unidos, en comparación los negros de carbono no modificados (Ejemplo 82).

Tabla XII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 82 | 100 | 100 | 100 |
| 52 | 86 | 178 | 155 |
| 29 | 158 | 149 | 133 |

15 La muestra que incluía un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y los grupos orgánicos unidos mostró índices de abrasión relativa aumentados sustancialmente mejorados y mejoras del valor de tangente delta con respecto al control que usaba la misma carga. Además, el producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y los grupos orgánicos unidos tenía índices de abrasión relativa aumentados mejorados y mejoras sustanciales de tangente delta con respecto a un negro de carbono no tratado (Ejemplo 29) comúnmente usado en los compuestos de banda de rodadura.

20

La Tabla XIII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen los productos de negro de carbono de acuerdo con la presente invención que tienen un compuesto adsorbido, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29), y los productos de negro de carbono comparativos que tienen un compuesto adsorbido diferente.

25

Tabla XIII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|------------------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 41 | 100 | 201 | 156 |
| 43 | 96 | 172 | 143 |
| 54 | 99 | 165 | 140 |
| 89 (comparativo) | 111 | 104 | 96 |
| 90 (comparativo) | 99 | 89 | 79 |

Las muestras que incluían un negro de carbono modificado que tenía el compuesto adsorbido de acuerdo con la presente invención mostraron índices de abrasión relativa aumentados sustancialmente mejorados con respecto al

control. La muestra que incluía un negro oxidado que tenía el compuesto adsorbido de acuerdo con la presente invención mostró índices de abrasión relativa aumentados sustancialmente mejorados con respecto al control que contenía el negro de carbono no modificado. El producto de negro de carbono comparativo que tenía un compuesto adsorbido diferente tenía resultados de índice de abrasión sustancialmente sin cambios o reducidos.

- 5 La Tabla XIV proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29) y compuestos en los que se añadió 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol a la mezcladora sin adsorción previa en el negro de carbono.

Tabla XIV

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| Adición de ATT2 durante la formación de compuestos (Form. BB n.º 2) | 94 | 79 | 85 |
| Adición de ATT durante la formación de compuestos (Form. BB n.º 1) | 98 | 85 | 94 |

- 10 Tal como se muestra, la adición de compuestos directamente a la mezcladora sin adsorción previa en negro de carbono dio como resultado compuestos con valores de índice de abrasión deficientes.

La Tabla XV proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono de acuerdo con la presente invención que tiene el compuesto adsorbido, en comparación con un producto de negro de carbono comparativo que tiene un compuesto adsorbido diferente, un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29) y un compuesto en el que el compuesto se mezcla previamente en seco con negro de carbono, pero sin la adsorción previa en el negro de carbono.

- 15

Tabla XV

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|-------------------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 46 | 83 | 159 | 122 |
| 102 (comparativo) | 107 | 86 | 64 |
| 87 (comparativo) | 97 | 81 | 69 |

- 20 La muestra que incluía el negro de carbono modificado que tenía el compuesto adsorbido de acuerdo con la presente invención mostró índices de abrasión relativa aumentados sustancialmente mejorados y un valor de tangente delta mejorado con respecto al control. El producto de negro de carbono comparativo que tenía un compuesto adsorbido diferente tenía resultados de índice de abrasión reducidos. El mezclado previo en seco del compuesto con el negro de carbono sin adsorción dio como resultado un compuesto con valores de índice de abrasión deficientes.

- 25 La Tabla XVI proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29) y productos de negro de carbono comparativos que tienen un compuesto adsorbido.

Tabla XVI

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|------------------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 91 (comparativo) | 103 | 86 | 92 |

(continuación)

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|------------------|--------------------------------|---|---|
| 92 (comparativo) | 106 | 90 | 92 |
| 93 (comparativo) | 75 | 81 | 109 |

Los productos de negro de carbono comparativos que tenían un compuesto adsorbido tenían resultados de índice de abrasión reducidos o resultados similares a los del negro de carbono no tratado.

- 5 La Tabla XVII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de carbono comparativos que tienen un compuesto adsorbido, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XVII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|------------------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 94 (comparativo) | 79 | 91 | 96 |
| 95 (comparativo) | 100 | 67 | 71 |
| 96 (comparativo) | 81 | 73 | 90 |

Los productos de negro de carbono comparativos que tenían un compuesto adsorbido tenían resultados de índice de abrasión reducidos.

- 10 La Tabla XVIII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tiene un compuesto adsorbido, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29), y los productos de negro de carbono comparativos que tienen un compuesto adsorbido diferente.

15

Tabla XVIII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|------------------|--------------------------------|---|
| 29 | 100 | 100 |
| 47 | 97 | 215 |
| 97 (comparativo) | 75 | 57 |
| 98 (comparativo) | 89 | 79 |

La muestra que incluía un negro de carbono modificado que tenía el compuesto adsorbido de acuerdo con la presente invención mostró un índice de abrasión relativa aumentado sustancialmente mejorado y un valor de tangente delta similar a los controles. Los productos de negro de carbono comparativos que tenían un compuesto adsorbido diferente tenían resultados de índice de abrasión reducidos.

- 20 La Tabla XIX proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono de acuerdo con la presente invención que tiene un compuesto adsorbido, en comparación con el negro de carbono no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XIX

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 44 | 124 | 157 | 136 |

La muestra que incluía el negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención mostró índices de abrasión relativa mejorados.

- 5 La Tabla XX proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono de acuerdo con la presente invención que tiene grupos orgánicos unidos y un compuesto adsorbido, en comparación con el negro de carbono no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XX

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 49 | 69 | 236 | 181 |

La muestra que incluía el negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención mostró un rendimiento de tangente delta mejorado e índices de abrasión relativa mejorados.

- 10 La Tabla XXI proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de carbono modificados de acuerdo con la presente invención que tienen un compuesto adsorbido y grupos orgánicos unidos, en comparación con un negro de carbono no modificado y negros de carbono que tienen grupos orgánicos unidos, pero no compuestos adsorbidos.

15

Tabla XXI

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

Las muestras que incluían un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y los grupos orgánicos unidos (Ejemplos 67-71) mostraron índices de abrasión relativa aumentados mejorados con respecto a los negros de carbono que tenían solo el mismo grupo orgánico unido.

- 20 La Tabla XXII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen productos de negro de carbono modificados de acuerdo con la presente invención que tienen un compuesto adsorbido y grupos orgánicos unidos, en comparación con un negro de carbono no modificado y negros de carbono que tienen grupos orgánicos unidos, pero no compuestos adsorbidos.

Tabla XXII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 62 | 116 | 105 | 76 |

25

(continuación)

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 72 | 109 | 130 | 89 |
| 63 | 104 | 115 | 77 |
| 73 | 91 | 167 | 105 |
| 64 | 93 | 63 | 60 |
| 74 | 100 | 94 | 73 |
| 65 | 104 | 53 | 49 |
| 75 | 89 | 78 | 56 |
| 66 | 101 | 116 | 76 |
| 76 | 84 | 142 | 101 |

Las muestras que incluían un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y los grupos orgánicos unidos (Ejemplos 72-76) mostraron índices de abrasión relativa aumentados mejorados con respecto a los negros de carbono que tenían solo el mismo grupo orgánico unido.

5 La Tabla XXIII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tiene un compuesto adsorbido y grupos orgánicos unidos, en comparación con un negro de carbono no modificado.

Tabla XXIII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 77 | 67 | 209 | 178 |

10 La muestra que incluía un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tenía el compuesto adsorbido y los grupos orgánicos unidos mostró un valor de tangente delta disminuido mejorado e índices de abrasión relativa aumentados mejorados con respecto a los del negro de carbono no modificado.

15 La Tabla XXIV proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tiene grupos orgánicos unidos y un compuesto adsorbido, en comparación con el negro de carbono no modificado.

Tabla XXIV

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|------------------|--------------------------------|---|
| 83 (comparativo) | 100 | 100 |
| 51 | 91 | 184 |

La muestra que incluía el negro de carbono modificado mostró un rendimiento de tangente delta mejorado e índices de abrasión relativa mejorados.

20 La Tabla XXV proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tiene un compuesto adsorbido, además de tener grupos orgánicos unidos. La Tabla también muestra los resultados de rendimiento de un segundo producto de negro de carbono que tiene un compuesto adsorbido. La referencia de negro de carbono no tratado tiene un bajo contenido de PAH.

25

Tabla XXV

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|---------|--------------------------------|---|
| 86 | 100 | 100 |
| 53 | 87 | 171 |
| 48 | 91 | 107 |

La muestra que incluía el negro de carbono modificado que tenía el compuesto adsorbido (Ejemplo 53) y los grupos orgánicos unidos de acuerdo con la presente invención mostró un índice de abrasión relativa aumentado sustancialmente mejorado y un rendimiento de tangente delta mejorado con respecto al negro de carbono no tratado.

5 La muestra que incluía un negro de carbono modificado que tenía un compuesto adsorbido (Ejemplo 48) de acuerdo con la presente invención mostró un índice de abrasión relativa aumentado mejorado con respecto al negro de carbono no tratado.

La Tabla XXVI proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29) y productos de negro de carbono comparativos que tienen un compuesto adsorbido.

10

Tabla XXVI

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|-------------------|--------------------------------|---|
| 29 | 100 | 100 |
| 100 (comparativo) | 116 | 99 |
| 102 (comparativo) | 85 | 78 |

Los productos de negro de carbono comparativos que tenían un compuesto adsorbido tenían resultados de índice de abrasión reducidos o resultados similares a los del negro de carbono no tratado.

La Tabla XXVII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % y el 21 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29) y un producto de negro de carbono comparativo preparado con compuesto adsorbido, que posteriormente se había retirado sustancialmente.

15

Tabla XXVII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 21 % |
|---------|--------------------------------|---|---|
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 103 | 86 | 90 | 99 |

La muestra que incluía los productos de negro de carbono comparativos que ya no tenían un compuesto adsorbido no tenía un rendimiento de abrasión mejorado.

20

La Tabla XXIX proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 14 %) de los materiales compuestos elastoméricos que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención que tiene un compuesto adsorbido, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29).

25

Tabla XXIX

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|---------|--------------------------------|---|
| 29 | 100 | 100 |
| 99 | 89 | 135 |

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

En estos Ejemplos restantes, la Tabla XXXIII expone las formulaciones usadas. Los componentes usados en los materiales compuestos de elastómero se mezclaron siguiendo un mezclado de dos fases en una mezcladora BR Banbury, en primer lugar, a una velocidad de rotor de 80 rpm y una temperatura inicial de 50 °C, seguido de la adición de curativos (azufre, BBTS) en la segunda fase a una velocidad de rotor de 50 rpm y una temperatura inicial de 50 °C.

5 Los componentes en la primera fase se mezclaron durante un total de 6 minutos, antes de su paso a través del molino abierto seis veces. El compuesto molido del mezclado de primera fase se mantuvo a temperatura ambiente durante al menos 2 h antes del mezclado de segunda fase. A continuación, los curativos se mezclaron en la segunda fase durante 2 minutos. La Tabla XXX proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 7 % y el 14 %) de los materiales compuestos de caucho natural que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29) y una sílice no modificada.

Tabla XXX

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 7 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|--------------|--------------------------------|--|---|
| 104 | 100 | 100 | 100 |
| 105 (sílice) | 63 | 66 | 57 |
| 106 | 73 | 89 | 63 |

15 El negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención tenía un índice de tangente delta reducido y deseable con respecto a la muestra de negro de carbono e índices de abrasión aumentados y deseables con respecto a la sílice. Con un deslizamiento del 7 %, el negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención fue un equilibrio favorable entre el negro de carbono no tratado y la sílice no tratada.

20 La Tabla XXXI proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 7 % y el 14 %) de los materiales compuestos de caucho natural/polibutadieno que incluyen un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XXXI

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 7 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|---------|--------------------------------|--|---|
| 107 | 100 | 100 | 100 |
| 108 | 85 | 103 | 70 |

El negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención tenía un índice de tangente delta reducido y deseable con respecto a la muestra de negro de carbono y un valor de índice de abrasión con el 7 % de deslizamiento similar al control.

25 La Tabla XXXII proporciona los resultados de rendimiento (índices de tangente delta relativa y abrasión relativa con un deslizamiento del 7 % y el 14 %) de los materiales compuestos de poliisopreno que incluyen un producto de negro de carbono de la presente invención, en comparación con un negro de carbono no modificado (Ejemplo 29).

Tabla XXXII

| Ejemplo | Tangente delta máxima relativa | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 7 % | Índice de abrasión relativa con un deslizamiento del 14 % |
|---------|--------------------------------|--|---|
| 109 | 100 | 100 | 100 |
| 110 | 75 | 92 | 76 |

30 El negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención tenía un índice de tangente delta reducido y deseable con respecto a la muestra de negro de carbono. Los resultados de la muestra que comprende el producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención es un equilibrio favorable entre el índice de tangente delta y el índice de abrasión con un deslizamiento del 7 %.

Tabla XXXIII

| Formulaciones (partes en peso): | | | | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ingredientes | Ejemplo 104 | Ejemplo 105 | Ejemplo 106 | Ejemplo 109 | Ejemplo 110 | Ejemplo 107 | Ejemplo 108 |
| Caucho natural SMR 20* | 100 | 100 | 100 | | | 50 | 50 |
| Poliisopreno Natsyn 2000* | | | | 100 | 100 | | |
| Polibutadieno Buna CB24* | | | | | | 50 | 50 |
| SiO ₂ Z1165 (del Ej. 85)* | 56 | | | | | | |
| Control V7H (Ejemplo 29)* | | 50 | | 50 | | 50 | |
| Ejemplo 50* | | | 50 | | 50 | | 50 |
| Si69 (agente de acoplamiento)* | 4,48 | 4,48 | 4,48 | 4,48 | 4,48 | 4,48 | 4,48 |
| Calight RPO* | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| ZnO* | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ácido esteárico* | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Antioxidante de resina D Agerite* | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 6PPD (antioxidante)* | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Akrowax 5031* | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Azufre** | 1,6 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| BBTS** (acelerador) | 2,0 | 1,4 | 1,8 | 1,4 | 1,8 | 1,4 | 1,8 |
| * añadido en la Fase 1 de la formación de compuestos ** añadido en la Fase 2 de la formación de compuestos | | | | | | | |

Características de rendimiento de los materiales compuestos elastoméricos que contienen elastómero funcionalizado y carga modificada

- 5 Las composiciones de los materiales compuestos elastoméricos que contienen diversos elastómeros funcionalizados y el negro de carbono modificado o el producto de negro de carbono preparado de acuerdo con los Ejemplos anteriores se muestran como Ejemplos 114, 118, 120, 122, 124, 128, 132, 133 y 134 en las Tablas XXXV, XXXVI, XXXVIII, XXXIX, XLI, XLII, XLIII y XLIV, a continuación. Como Ejemplos comparativos mostrados en estas Tablas, se prepararon composiciones de materiales compuestos elastoméricos que usaban un elastómero sin funcionalización y/o usaban un tipo diferente de carga en los Ejemplos 111, 112, 113, 115, 116, 117, 119, 121, 123, 125, 126, 127, 129, 130 y 131.
- 10 Se determinaron diversas propiedades, incluyendo la histéresis, la resistencia a la abrasión y otras, en los Ejemplos y Ejemplos comparativos indicados de los materiales compuestos. Los materiales compuestos elastoméricos de estos experimentos se prepararon esencialmente con los mismos protocolos y equipos de formación de compuestos de dos fases que se describieron anteriormente con respecto a las formulaciones mostradas en las Tablas A y B. Los componentes usados en los materiales compuestos de elastómero (tal como se exponen en las Tablas, a continuación)
- 15 se mezclaron siguiendo un mezclado de tres fases en una mezcladora BR1600 Banbury (con capacidad de 1.200 ml, Farrel Corporation). La primera fase consistió en añadir el polímero y el negro de carbono, seguido de los ingredientes restantes, a excepción de los curativos, a una velocidad de rotor de 50 rpm y una temperatura inicial de 50 °C y, a continuación, elevar hasta una temperatura de 150 °C, en donde el material se molió, a continuación, usando 4 cortes transversales y 2 rodillos de extremo. La segunda fase continuó con solo mezclar a una velocidad de rotor de 80 rpm
- 20 y una temperatura inicial de 50 °C, en donde la temperatura fue hasta 150 °C. A continuación, el material se molió usando 4 cortes transversales y 2 rodillos de extremo. A continuación, se realizó una tercera fase de mezclado con la

adición de los curativos a una velocidad de rotor de 50 rpm y una temperatura inicial de 50 °C, en donde la temperatura fue hasta 110 °C. De nuevo, el material se molió, a continuación, usando 4 cortes transversales y 2 rodillos de extremo.

En todos los Ejemplos, a menos que se especifique de otro modo, los valores numéricos representan partes en peso.

- 5 La Tabla XXXIV muestra las propiedades de los elastómeros que son un caucho de estireno-butadieno sin funcionalización carboxílica (VSL 5025-2) y un caucho de estireno-butadieno con funcionalización carboxílica (VP PBR 4003). Las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 111-114 se prepararon con estos SBR usando las cargas del Ejemplo comparativo A y el Ejemplo 50.

Tabla XXXIV

| Característica de elastómero | Elastómero | |
|------------------------------------|------------|-------------|
| | VSL 5025-2 | VP PBR 4003 |
| Productor | Lanxess | Lanxess |
| Contenido de estireno de enlace, % | 24 | 24 |
| Contenido de vinilo, % | 46 | 46 |
| Tg de DSC, °C | -28 | -26 |
| Grupos funcionales | Ninguno | COOH |
| ML (1+4) a 100 °C | 50 | 53 |
| Contenido de COOH (mequiv./kg) | 0 | 35 |

Tabla XXXV

| Formulación | Ejemplo | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|
| | 111 | 112 | 113 | 114 |
| BUNA VSL 5025-2 SSBR* | 137,5 | 137,5 | | |
| BUNA VSL VP PBR4003 SSBR* | | | 137,5 | 137,5 |
| Ejemplo comparativo A* | 80 | | 80 | |
| Ejemplo 50* | | 82 | | 82 |
| Antioxidante Santoflex 6PPD* | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Antioxidante en copos MPD-100* | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Ceras Sunproof* | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| ZnO* | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ácido esteárico* | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Santocure CBS** | 1,1 | 1,9 | 1,1 | 1,9 |
| Difenilguanidina (DPG)** | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,5 |
| Azufre** | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| TOTAL | 229,8 | 232,8 | 229,8 | 232,8 |
| * añadido en la Fase 1 de la formación de compuestos ** añadido en la Fase 3 de la formación de compuestos | | | | |

- 10 La Tabla XXXVI muestra los ingredientes de formación de compuestos seleccionados y proporciona los resultados de rendimiento de la composición elastomérica del Ejemplo 114 que incluye un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención, en comparación con las composiciones de los Ejemplos 111-113 que contienen una carga y/o un elastómero no funcionalizado diferente.

Tabla XXXVI

| Tipo de elastómero | VSL 5025-2 | | VP PBR 4003 | |
|--|------------|-------|-------------|-------|
| | 111 | 112 | 113 | 114 |
| Ejemplo | | | | |
| BUNA VSL 5025-2 SSBR | 137,5 | 137,5 | | |
| BUNA VSL VP PBR4003 SSBR | | | 137,5 | 137,5 |
| Ejemplo comparativo A | 80 | | 80 | |
| Ejemplo 50 | | 82 | | 82 |
| Tracción | | | | |
| Módulo al 100 %, MPa | 2,50 | 3,07 | 3,75 | 3,37 |
| Módulo al 300 %, MPa | 9,75 | 10,82 | 13,98 | 15,08 |
| Resistencia a la tracción, MPa | 17,67 | 16,31 | 19,21 | 18,90 |
| Alargamiento a la rotura, % | 524 | 375 | 428 | 377 |
| Dureza Shore A | | | | |
| Dureza Shore A a 23 °C | 72 | 75 | 71 | 72 |
| Dureza Shore A a 70 °C | 59 | 65 | 60 | 64 |
| Rebote | | | | |
| Rebote a 23 °C | 13,0 | 14,9 | 15,0 | 16,0 |
| Rebote a 70 °C | 30,7 | 35,2 | 38,8 | 40,8 |
| Resistencia a la abrasión | | | | |
| Deslizamiento del 14 %, % | 131 | 174 | 94 | 140 |
| Barrido de deformación dinámico | | | | |
| G' al 0,1 % y 70 °C | 7,82 | 9,53 | 5,18 | 6,49 |
| G' al 50 % y 70 °C | 1,38 | 1,06 | 1,02 | 1,02 |
| Tangente delta máxima a 70 °C | 0,368 | 0,325 | 0,279 | 0,278 |
| Barrido de temperatura dinámico | | | | |
| G' a 70 °C, MPa | 2,73 | 3,50 | 2,09 | 2,64 |
| Tangente delta a 70 °C | 0,345 | 0,324 | 0,276 | 0,265 |

La muestra del Ejemplo 114 que incluye un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención mostró una mejora (reducción) en la histéresis a alta temperatura, el rebote a altas temperaturas y el módulo de tracción con un alargamiento a la rotura del 300 %.

- 5 La Tabla XXXVII muestra las propiedades de los elastómeros de estireno-butadieno sin funcionalización de aminosilano (PBR4041) y con funcionalización de aminosilano (HPR355), o con funcionalización acoplada con estaño (Duradene™ 739), o con funcionalización de hidroxilo (NS-612) o con funcionalización de amina (SLR4601). Las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 115-124 se prepararon con estos SBR usando las diferentes cargas, tal como se indica en la Tabla XXXVIII. Los ingredientes de carga son los mismos que aquellos usados en los Ejemplos 111-114 anteriores.

Tabla XXXVII

| Característica de elastómero | Elastómero | | | | |
|------------------------------|------------|--------|--------------|---------------|---------|
| | PBR4041 | HPR355 | Duradene 739 | NS-612 | SLR4601 |
| Productor | Lanxess | JSR | Firestone | Zeon Chemical | Styron |

(continuación)

| Característica de elastómero | Elastómero | | | | |
|------------------------------------|------------|-------------|---------------------|-----------|---------|
| | PBR4041 | HPR355 | Duradene 739 | NS-612 | SLR4601 |
| Contenido de estireno de enlace, % | 25 | 27 | 20 | 15 | 21 |
| Contenido de vinilo, % | 42 | 57 | 60 | 30 | 63 |
| Tg de DSC, °C | -20 | -25 | -34 | -65 | -25 |
| Grupos funcionales | Ninguno | Aminosilano | Acoplado con estaño | Hidroxilo | Amina |
| ML (1+4) a 100 °C, MU | 65 | 46 | 93 | - | 50 |

Tabla XXXVIII

| Formulación | Ejemplo | | | | | | | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 |
| VSL VP PBR4041 SSBR* | 100 | 100 | | | | | | | | |
| HPR355 SSBR* | | | 100 | 100 | | | | | | |
| Duradene 739 SSBR* | | | | | 100 | 100 | | | | |
| NS-612 SSBR* | | | | | | | 100 | 100 | | |
| SLR4601 SSBR* | | | | | | | | | 100 | 100 |
| Ejemplo comparativo A* | 50 | | 50 | | 50 | | 50 | | 50 | |
| Ejemplo 50* | | 50 | | 50 | | 50 | | 50 | | 50 |
| Antioxidante Santoflex 6PPD* | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Antioxidante en copos MPD-100* | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Ceras Sunproof* | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| ZnO* | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ácido esteárico* | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Santocure CBS** | 1,1 | 1,9 | 1,1 | 1,9 | 1,1 | 1,9 | 1,1 | 1,9 | 1,1 | 1,9 |
| Azufre** | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| TOTAL | 162,0 | 162,8 | 162,0 | 162,8 | 162,0 | 162,8 | 162,0 | 162,8 | 162,0 | 162,8 |
| * añadido en la Fase 1 de la formación de compuestos | | | | | | | | | | |
| ** añadido en la Fase 3 de la formación de compuestos | | | | | | | | | | |

La Tabla XXXIX muestra los ingredientes de formación de compuestos seleccionados y proporciona los resultados de rendimiento de las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 118, 120, 122 y 124 que incluyen un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención, en comparación con las composiciones de los Ejemplos 115, 116, 117, 118, 121 y 123 que contienen una carga y/o un elastómero no funcionalizado diferente.

5

ES 2 805 823 T3

Tabla XXXIX

| Tipo de elastómero | PBR4041 | | HPR356 | | Duradene739 | | NS-612 | | SLR4601 | |
|-------------------------------------|---------|-------|--------|-------|-------------|-------|--------|-------|---------|-------|
| | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 |
| Ejemplo | | | | | | | | | | |
| Características de compuesto | | | | | | | | | | |
| BUNA VSL VP PBR4041 SSBR | 100 | 100 | | | | | | | | |
| HPR355 SSBR | | | 100 | 100 | | | | | | |
| Duradene 739 SSBR | | | | | 100 | 100 | | | | |
| NS-612 SSBR | | | | | | | 100 | 100 | | |
| SLR 4601 SSBR | | | | | | | | | 100 | 100 |
| Ejemplo comparativo A | 50 | | 50 | | 50 | | 50 | | 50 | |
| Ejemplo 50 | | 50 | | 50 | | 50 | | 50 | | 50 |
| Caucho de enlace | | | | | | | | | | |
| % de caucho de enlace | 32 | 38 | 46 | 47 | 35 | 40 | 28 | 36 | 35 | 49 |
| Tracción | | | | | | | | | | |
| Módulo al 100 %, MPa | 3,13 | 3,47 | 2,82 | 3,15 | 2,78 | 3,09 | 2,53 | 2,65 | 2,77 | 3,01 |
| Módulo al 300 %, MPa | 13,56 | 16,97 | 13,69 | 17,43 | 12,33 | 15,61 | 10,52 | 11,54 | 12,61 | 16,88 |
| Resistencia a la tracción, MPa | 21,20 | 22,89 | 23,47 | 23,79 | 22,43 | 20,61 | 24,32 | 19,35 | 22,42 | 19,66 |
| Alargamiento a la rotura, % | 426 | 371 | 451 | 381 | 473 | 357 | 545 | 438 | 465 | 324 |
| Dureza Shore A | | | | | | | | | | |
| Dureza Shore A a 23 °C | 72 | 68 | 67 | 66 | 66 | 69 | 68 | 68 | 68 | 65 |
| Dureza Shore A a 70 °C | 62 | 63 | 60 | 62 | 62 | 64 | 64 | 64 | 63 | 62 |
| Rebote | | | | | | | | | | |
| Rebote a 23 °C | 12,5 | 12,7 | 22,0 | 23,8 | 26,8 | 30,6 | 49,3 | 56,0 | 22,6 | 24,4 |
| Rebote a 70 °C | 48,7 | 51,4 | 56,4 | 62,3 | 54,2 | 61,9 | 58,6 | 63,0 | 56,5 | 65,3 |
| Resistencia a la abrasión | | | | | | | | | | |
| Deslizamiento del 14 %, % | 167 | 269 | 142 | 249 | 134 | 219 | 77 | 84 | 138 | 267 |

(continuación)

| Tipo de elastómero | PBR4041 | | HPR356 | | Duradene739 | | NS-612 | | SLR4601 | |
|--|---------|-------|--------|-------|-------------|-------|--------|-------|---------|-------|
| | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 |
| Barrido de deformación dinámico | | | | | | | | | | |
| G' al 0,1 % y 70 °C | 4,95 | 4,60 | 3,51 | 2,63 | 5,41 | 3,75 | 5,39 | 4,52 | 5,17 | 2,83 |
| G' al 50 % y 70 °C | 1,24 | 1,25 | 1,31 | 1,24 | 1,40 | 1,29 | 1,61 | 1,58 | 1,38 | 1,33 |
| Tangente delta máxima a 70 °C | 0,239 | 0,220 | 0,189 | 0,148 | 0,217 | 0,178 | 0,185 | 0,183 | 0,225 | 0,146 |
| Barrido de temperatura dinámico | | | | | | | | | | |
| G' a 70 °C, MPa | 2,23 | 2,77 | 2,08 | 2,00 | 2,69 | 2,41 | 3,48 | 2,53 | 2,92 | 2,15 |
| Tangente delta a 70 °C | 0,216 | 0,213 | 0,180 | 0,138 | 0,203 | 0,167 | 0,183 | 0,211 | 0,227 | 0,157 |

5 Las muestras de los Ejemplos 118, 120, 122 y 124 que incluyen un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención mostraron, por ejemplo, una reducción en la histéresis a alta temperatura y un aumento en el rebote a altas temperaturas a partir del uso del estireno-butadieno acoplado con estaño y una reducción en la histéresis a alta temperatura y un aumento en el rebote a altas temperaturas a partir del uso de los cauchos de estireno-butadieno funcionalizados con aminosilano y funcionalizados con amina.

La Tabla XL muestra las propiedades de un caucho natural sin funcionalización (SMR20) y con funcionalización de epoxi (ENR25). Las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 125-128 se prepararon con estos elastómeros usando las diferentes cargas, tal como se indica en la Tabla XLI. Los ingredientes de carga son los mismos que aquellos usados en los Ejemplos 111-124 anteriores.

10

Tabla XL

| Característica de elastómero | Elastómero | |
|------------------------------|------------|----------|
| | SMR20 NR | ENR-25 |
| Productor | - | Ekoprena |
| Tg de DSC, °C | -65 | -45 |
| Grupos funcionales | Ninguno | Epoxi |

Tabla XLI

| Formulación | Ejemplo | | | |
|------------------------------|---------|-----|-----|-----|
| | 125 | 126 | 127 | 128 |
| SMR 20 NR* | 100 | 100 | | |
| Ekoprena 25 ENR* | | | 100 | 100 |
| Ejemplo comparativo A* | 50 | | 50 | |
| Ejemplo 50* | | 50 | | 50 |
| Antioxidante Santoflex 6PPD* | 1 | 1 | 1 | 1 |

(continuación)

| Formulación | Ejemplo | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|
| | 125 | 126 | 127 | 128 |
| Antioxidante en copos MPD-100* | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Ceras Sunproof* | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| ZnO* | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ácido esteárico* | 3 | 3 | 3 | 3 |
| TBBS** | 1,4 | 1,8 | 1,4 | 1,8 |
| Azufre** | 1,2 | 1,4 | 1,2 | 1,4 |
| TOTAL | 165,1 | 165,7 | 165,1 | 165,7 |
| * añadido en la Fase 1 de la formación de compuestos | | | | |
| ** añadido en la Fase 3 de la formación de compuestos | | | | |

La Tabla XLII muestra los ingredientes de formación de compuestos seleccionados y proporciona los resultados de rendimiento de la composición elastomérica del Ejemplo 128 que incluye un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención, en comparación con las composiciones de los Ejemplos 125-127 que contienen una carga y/o un elastómero no funcionalizado diferente.

5

Tabla XLII

| Tipo de elastómero | NR | | ENR-25 | |
|-------------------------------------|-------|-------|--------|-------|
| | 125 | 126 | 127 | 128 |
| Ejemplo | | | | |
| Características de compuesto | | | | |
| SMR 20 NR | 100 | 100 | | |
| Ekoprena 25 ENR | | | 100 | 100 |
| Ejemplo comparativo A | 50 | | 50 | |
| Ejemplo 50 | | 50 | | 50 |
| Caucho de enlace | | | | |
| % de caucho de enlace | 50 | 55 | 44 | 51 |
| Tracción | | | | |
| Módulo al 100 %, MPa | 2,58 | 2,92 | 3,20 | 3,20 |
| Módulo al 300 %, MPa | 13,91 | 15,25 | 16,17 | 16,56 |
| Resistencia a la tracción, MPa | 29,95 | 28,92 | 30,49 | 24,29 |
| Alargamiento a la rotura, % | 539 | 506 | 513 | 401 |
| Dureza Shore A | | | | |
| Dureza Shore A a 23 °C | 65 | 63 | 68 | 62 |
| Dureza Shore A a 70 °C | 60 | 60 | 61 | 55 |
| Rebote | | | | |
| Rebote a 23 °C | 50,5 | 57,8 | 30,9 | 33,3 |
| Rebote a 70 °C | 63,9 | 71,4 | 55,6 | 59,0 |
| Resistencia a la abrasión | | | | |
| Deslizamiento del 14 %, % | 66 | 46 | 118 | 151 |

(continuación)

| Tipo de elastómero | NR | | ENR-25 | |
|--|-------|-------|--------|-------|
| | 125 | 126 | 127 | 128 |
| Ejemplo | | | | |
| Barrido de deformación dinámico | | | | |
| G' al 0,1 % y 70 °C | 5,91 | 4,29 | 5,92 | 2,83 |
| G' al 50 % y 70 °C | 1,22 | 1,29 | 1,28 | 1,12 |
| Tangente delta máxima a 70 °C | 0,194 | 0,136 | 0,215 | 0,175 |
| Barrido de temperatura dinámico | | | | |
| G' a 70 °C, MPa | 3,16 | 2,68 | 2,99 | 1,84 |
| Tangente delta a 70 °C | 0,186 | 0,140 | 0,227 | 0,159 |

La muestra del Ejemplo 128 que incluye un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención mostró una histéresis reducida a altas temperaturas a partir del uso del caucho natural epoxidado.

5 La Tabla XLIII muestra las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 129-134 que se prepararon con caucho de estireno-butadieno (Duradene™ 739) con la funcionalización acoplada con estaño usando los mismos ingredientes de carga que aquellos usados en los Ejemplos 111-128 anteriores.

Tabla XLIII

| Formulación | Ejemplo | | | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 |
| Duradene 739 SSBR* | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ejemplo comparativo A* | 90 | 70 | 50 | | | |
| Ejemplo 50* | | | | 90 | 70 | 50 |
| Aceite VivaTec 500* | 50 | 25 | | 50 | 25 | |
| Antioxidante Santoflex 6PPD* | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Antioxidante en copos MPD-100* | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Ceras Sunproof* | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| ZnO* | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ácido esteárico* | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Santocure CBS** | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,90 | 1,75 | 1,60 |
| DPG** | 0,3 | 0,3 | 0,3 | | | |
| TBZTD** | | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Azufre** | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| TOTAL | 252,3 | 207,3 | 162,3 | 253,5 | 208,4 | 163,2 |
| * añadido en la Fase 1 de la formación de compuestos | | | | | | |
| ** añadido en la Fase 3 de la formación de compuestos | | | | | | |

10 La Tabla XLIV muestra los ingredientes de formación de compuestos seleccionados y proporciona los resultados de rendimiento de la composición elastomérica de los Ejemplos 132-134 que incluyen un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención, en comparación con las composiciones de los Ejemplos 129-131 que contienen una carga diferente.

Tabla XLIV

| Tipo de carga de elastómero | Ejemplo comparativo A | | | Ejemplo 50 | | |
|--|-----------------------|------------|------------|-------------------|------------|------------|
| Ejemplo | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 |
| Características de compuesto | | | | | | |
| Duradene 739 SSBR | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ejemplo comparativo A | 90 | 70 | 50 | | | |
| Ejemplo 50 | | | | 90 | 70 | 50 |
| Caucho de enlace | | | | | | |
| % de caucho de enlace | 42 | 37 | 35 | 53 | 52 | 46 |
| Tracción | | | | | | |
| Módulo al 100 %, MPa | 1,68 | 2,07 | 2,54 | 2,02 | 2,77 | 2,95 |
| Módulo al 300 %, MPa | 6,74 | 8,85 | 11,82 | 9,42 | 14,10 | 16,42 |
| Resistencia a la tracción, MPa | 14,30 | 18,77 | 20,84 | 14,42 | 18,26 | 18,31 |
| Alargamiento a la rotura, % | 580 | 567 | 468 | 421 | 370 | 324 |
| Dureza Shore A | | | | | | |
| Dureza Shore A a 23 °C | 65 | 67 | 68 | 63 | 65 | 66 |
| Dureza Shore A a 70 °C | 56 | 59 | 62 | 55 | 59 | 61 |
| Rebote | | | | | | |
| Rebote a 23 °C | 20,1 | 23,3 | 28,4 | 24,9 | 28,2 | 31,8 |
| Rebote a 70 °C | 36,5 | 44,3 | 56,2 | 45,2 | 53,2 | 64,5 |
| Resistencia a la abrasión | | | | | | |
| Deslizamiento del 14 %, % | 103 | 150 | 149 | 152 | 189 | 271 |
| Barrido de deformación dinámico | | | | | | |
| G' al 0,1 % y 70 °C | 7,24 | 7,60 | 4,99 | 5,19 | 5,13 | 2,66 |
| G' al 50 % y 70 °C | 0,88 | 1,15 | 1,40 | 0,92 | 1,24 | 1,36 |
| Tangente delta máxima a 70 °C | 0,353 | 0,302 | 0,212 | 0,284 | 0,230 | 0,131 |
| Barrido de temperatura dinámico | | | | | | |
| G' a 70 °C, MPa | 2,77 | 3,17 | 2,70 | 2,01 | 2,22 | 2,08 |
| Tangente delta a 70 °C | 0,350 | 0,316 | 0,217 | 0,275 | 0,258 | 0,132 |

Las muestras de los Ejemplos 132-134 que incluyen un elastómero funcionalizado y un producto de negro de carbono modificado de acuerdo con la presente invención mostraron mejoras en las propiedades de histéresis, el módulo al 300 % y las propiedades de abrasión con respecto a todo el intervalo de alimentación.

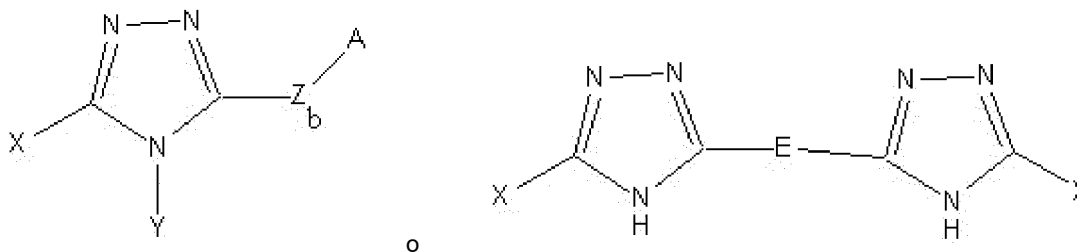
- 5 Cuando una cantidad, una concentración u otro valor o parámetro se da como intervalo, intervalo preferido o lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, se ha de entender que se desvelan específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se desvelan por separado. En los casos en los que se cita un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a menos que
- 10 se indique de otro modo, el intervalo está destinado a incluir los puntos finales del mismo y todos los números enteros y las fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

Otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes para aquellos expertos en la materia a partir de la consideración de la presente memoria descriptiva y la práctica de la invención según desvelada en el presente

documento. Se pretende que la presente memoria descriptiva y los Ejemplos se consideren a modo de ejemplo solo con un alcance real de la invención que se indica mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición elastomérica que comprende al menos un elastómero funcionalizado y al menos una carga modificada, en donde la carga modificada comprende una carga que tiene adsorbido en la misma un triazol que comprende:



5

o

o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

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

Y es H o NH_2 ;

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

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

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

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

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

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

2. La composición elastomérica de la reivindicación 1, en donde el elastómero funcionalizado comprende un elastómero de dieno funcionalizado,

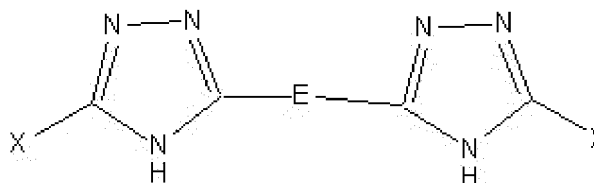
preferentemente en donde el elastómero de dieno funcionalizado comprende un elastómero de dieno que es un copolímero de un dieno y un compuesto aromático de vinilo, un copolímero de un dieno y al menos una alfa-olefina, poliisopreno, polibutadieno, cloropreno, un copolímero de butadieno e isopreno, un copolímero de isobutileno e isopreno, un terpolímero de butadieno, un compuesto aromático de vinilo e isopreno o cualquier combinación de los mismos; o

en donde el elastómero de dieno funcionalizado es un caucho de estireno-butadieno funcionalizado; o

en donde el elastómero de dieno funcionalizado está funcionalizado con amina, funcionalizado con silano, funcionalizado con aminosilano, funcionalizado con mercaptosilano, funcionalizado con hidroxilo, funcionalizado con carboxílico, funcionalizado con epoxi, acoplado con estaño o cualquier combinación de los mismos.

3. La composición elastomérica de la reivindicación 1, en donde el elastómero funcionalizado es un caucho de estireno-butadieno funcionalizado con amina, caucho de estireno-butadieno funcionalizado con silano, caucho de estireno-butadieno funcionalizado con aminosilano, caucho de estireno-butadieno funcionalizado con mercaptosilano, caucho de estireno-butadieno funcionalizado con hidroxilo, caucho de estireno-butadieno funcionalizado con carboxílico, caucho de estireno-butadieno funcionalizado con epoxi, caucho de estireno-butadieno acoplado con estaño o cualquier combinación de los mismos.

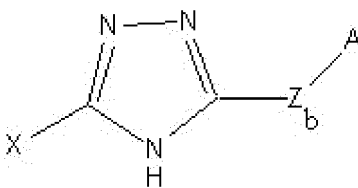
4. La composición elastomérica de la reivindicación 1, en donde dicho triazol comprende:



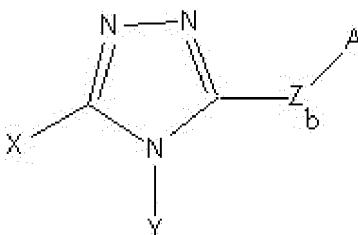
o tautómeros del mismo, y

E es S_w , donde w es de 2 a 8, SSO, SSO₂, SOSO₂, SO₂SO₂; o

40



o tautómeros del mismo; o



5 o tautómeros del mismo, y en donde Y es NH₂.

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

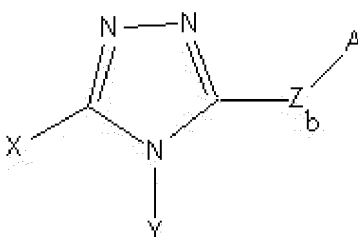
10 6. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende, además, al menos un grupo químico unido a dicha carga, preferentemente en donde dicho grupo químico es al menos un grupo orgánico.

7. La composición elastomérica de la reivindicación 6, en donde dicho grupo orgánico comprende:

- a) al menos un triazol;
- b) al menos un imidazol; o

15 cualquier combinación de los mismos.

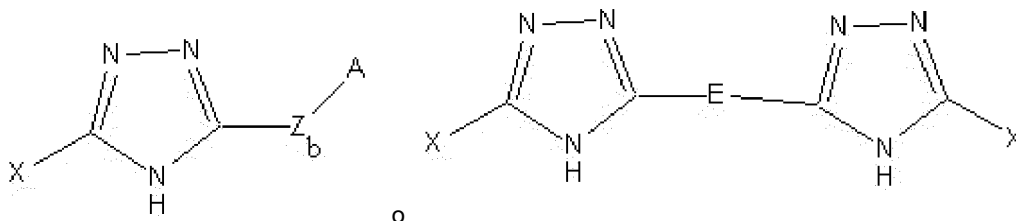
8. La composición elastomérica de la reivindicación 7, en donde dicho triazol está unido a dicha carga y comprende:



o tautómeros del mismo;

20 en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;
 X comprende un enlace a la carga;
 Y es H, alquilo, arilo o NH₂;
 A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditiano)l o 2-(1,3-ditiano)l; o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de dicho grupo funcional;
 25 donde R y R', que son iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquilo ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido en C₁-C₁₂; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sustituido o no sustituido;
 k es un número entero de 1 a 8; y
 Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a 6; o

30



o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

al menos una X comprende un enlace a la carga y cualquier X restante comprende un enlace a la carga o un grupo funcional;

5

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

donde R y R', que son iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido en C_1-C_{12} ; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sustituido o no sustituido;

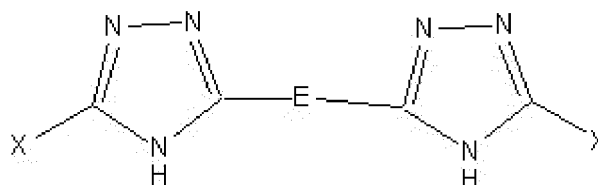
10

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

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

15

dicho triazol está opcionalmente sustituido en N con un sustituyente NDD', donde D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 ; preferentemente

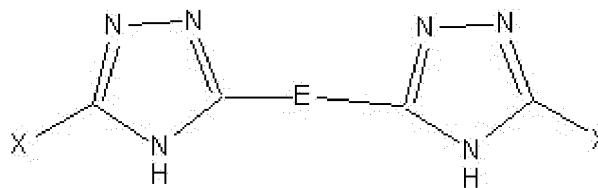


o tautómeros del mismo;

y al menos una X es dicho enlace y la otra X es H, NH_2 u OH; o

dicho triazol está unido a dicha carga y comprende:

20



o tautómeros del mismo;

donde E es S_2 ,

X es H, OH o NH_2 o comprende un enlace a la carga, y

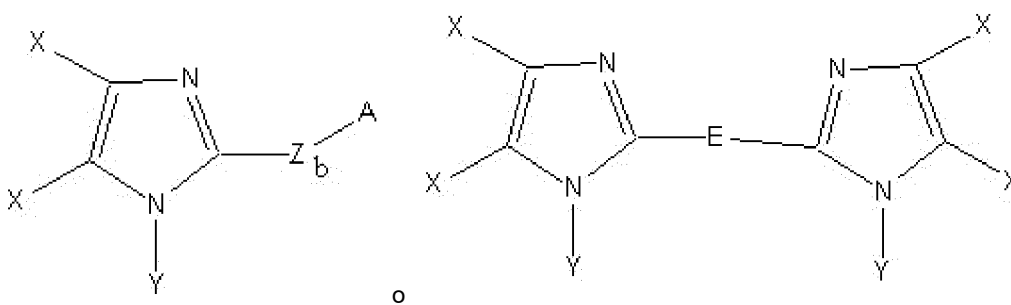
donde al menos una X comprende un enlace a la carga; o

es un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo; o

un grupo 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-ilo.

25

9. La composición elastomérica de la reivindicación 7, en donde dicho imidazol está unido a dicha carga; o dicho imidazol está unido a dicha carga y comprende:



o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

cada X comprende un enlace a la carga, H, alquilo, arilo o NH_2 , con la condición de que al menos una X comprenda un enlace; Y es H o NH_2 ;

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

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

k es un número entero de 1 a 8;

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

E es un grupo que contiene poliazufre.

10. La composición elastomérica de la reivindicación 7, en donde dicho grupo orgánico comprende un grupo alifático o un grupo aromático; o

un grupo alquilo o grupo aromático que tiene al menos un grupo funcional que es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR_2 , SO_3H , una sal de sulfonato, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , una sal de fosfonato, una sal de fosfato, $N=NR$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SSO_3H , una sal de SSO_3^- , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiol)-SR, 2-(1,3-ditianoilo), 2-(1,3-ditioanilo), SOR o SO_2R , en donde R y R', que son iguales o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido en C_1-C_{12} , ramificado o no ramificado, y k es un número entero que varía de 1-8 y X^- es un haluro o un anión derivado de un ácido mineral u orgánico, Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde w es un número entero de 2 a 6 y x y z son independientemente números enteros de 1 a 6; o

un grupo aromático que tiene una Fórmula $AyAr^-$, en donde Ar es un radical aromático y A es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR_2 , SO_3H , una sal de sulfonato, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , una sal de fosfonato, una sal de fosfato, $N=NR$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SSO_3H , una sal de SSO_3^- , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiol)-SR, 2-(1,3-ditianoilo), 2-(1,3-ditioanilo), SOR o SO_2R , en donde R y R', que son iguales o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido en C_1-C_{100} , ramificado o no ramificado, y k es un número entero que varía de 1-8 y X^- es un haluro o un anión derivado de un ácido mineral u orgánico, Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde w es un número entero de 2 a 6 y x y z son independientemente números enteros de 1 a 6 e y es un número entero de 1 al número total de radicales de -CH en el radical aromático; preferentemente

en donde dicho Ar comprende un grupo triazol; o

un grupo pirazol; o

un grupo imidazol; o

dicho grupo orgánico es al menos un grupo aminometilfenilo; o

$X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$, donde al menos una X es un enlace a la carga y la otra X es un enlace a la carga o un grupo funcional; o

dicho grupo orgánico comprende al menos un sulfuro o polisulfuro aromático.

11. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la carga modificada tenía una cantidad adsorbida de 0,01 a 10 micromoles de grupos heterocíclicos/ m^2 de área de superficie de carga.

12. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en donde la carga modificada tiene una cantidad unida de 0,01 a 6 micromoles/ m^2 de área de superficie de carga.

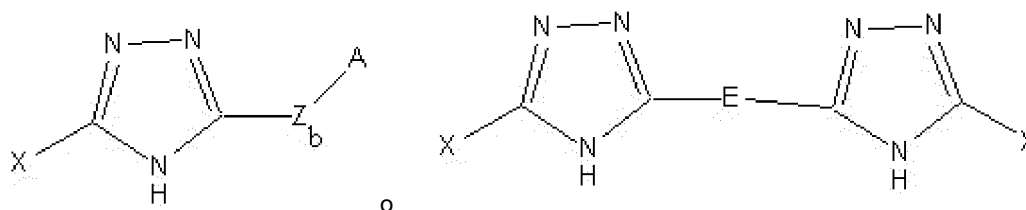
13. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde dicha carga modificada mejora la resistencia a la abrasión en la composición elastomérica, en comparación con dicha carga que no está modificada; preferentemente

en donde dicha resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 10 %; o

dicha resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 50 %; o
 dicha resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 75 %; o
 dicha resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 100 %.

- 5 14. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en donde dicha carga modificada mejora la resistencia a la abrasión en la composición elastomérica, en comparación con dicha carga que no está modificada, y mejora (disminuye) la histéresis en dicha composición elastomérica, en comparación con dicha carga que no está modificada; preferentemente en donde dicha histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 5 %; o
- 10 dicha histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 10 %; o
 dicha histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 20 %; o
 dicha resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 10 % y dicha histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 5 %; o
 dicha resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 50 % y dicha histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 10 %; o
- 15 dicha resistencia a la abrasión se aumenta en al menos el 75 % y dicha histéresis se mejora (disminuye) en al menos el 15 %.

15. Una composición elastomérica que comprende al menos un elastómero funcionalizado y al menos una carga modificada, en donde la carga modificada comprende una carga que tiene unido en la misma un triazol que comprende:



20 o tautómeros del mismo, en donde

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;
 al menos una X comprende un enlace a la carga y cualquier X restante comprende un enlace a la carga o un grupo funcional;

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

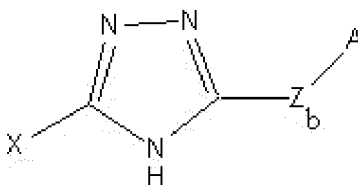
donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido en C₁-C₁₂; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno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

30 k es un número entero de 1 a 8;

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_x O(CH₂)_z, (CH₂)_x NR(CH₂)_z o (CH₂)_x S(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a 6; E es un radical que contiene poliazufre; y

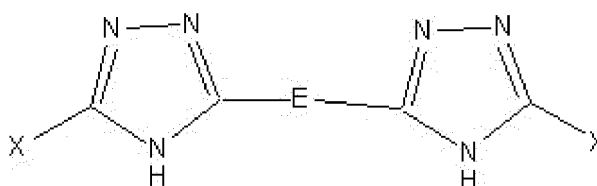
dicho triazol está opcionalmente sustituido en N con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄; preferentemente en donde dicho triazol es:



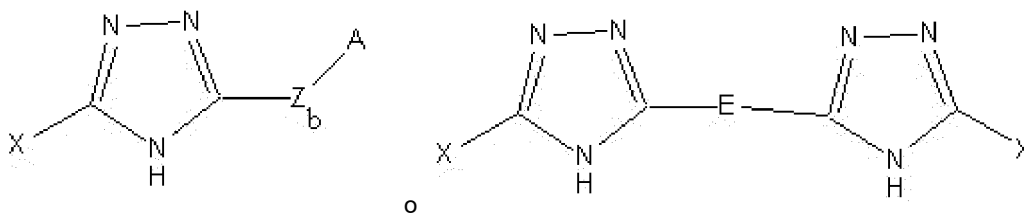
35

o tautómeros del mismo; o



o tautómeros del mismo.

16. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 6-10 o 15, en donde la carga modificada tiene una cantidad unida de 0,1 a 6 moles/m² de superficie de carga.
- 5 17. La composición elastomérica de la reivindicación 15, en donde dicha carga modificada mejora la histéresis en la composición elastomérica, en comparación con dicha carga que no está modificada; preferentemente en donde dicha histéresis se disminuye en al menos el 5 %; o dicha histéresis se disminuye en al menos el 10 %; o dicha histéresis se disminuye en al menos el 20 %.
- 10 18. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en donde dicha carga es negro de carbono, negro de carbono tratado con silicio, negro de carbono recubierto de silicio o un óxido de metal; o sílice.
19. La composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10 y 15, en donde dicha carga es al menos un óxido de metal y dicha X que comprende un enlace a la carga es a través de al menos un grupo conector de silano; o
- 15 dicha carga es al menos un óxido de metal y dicha X que comprende un enlace a la carga es a través de al menos un grupo que contiene Si, un grupo que contiene Ti, un grupo que contiene Cr o un grupo que contiene Zr.
20. Un artículo de fabricación que comprende la composición elastomérica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-19; preferentemente en donde dicho artículo es un neumático o un componente del mismo; o una banda de rodadura de neumático o un flanco de neumático.
- 20 21. Un método para aumentar la resistencia a la abrasión, disminuir la histéresis, o ambas, en una composición elastomérica que comprende un elastómero funcionalizado, comprendiendo dicho método introducir al menos una carga modificada en dicha composición elastomérica antes del curado, en donde la carga modificada comprende una carga que tiene adsorbido en la misma un triazol que comprende:



o tautómeros del mismo;

- 25 en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;
X, que es igual o diferente, es H, NH₂, SH, NHNH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD' o CF₃;
A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo) o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado, aromático o cíclico sustituido con uno o más de dicho grupo funcional;
- 30 donde R y R', que son iguales o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido en C₁-C₁₂; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilalquilo, arileno, heteroarileno o alquilarileno sustituido o no sustituido;
k es un número entero de 1 a 8, cuando R es H y, de otro modo, k es de 2 a 8;
- 35 Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es de 1 a 6, z es de 1 a 6 y w es de 2 a 6; E es un grupo que contiene poliazufre; y
dicho triazol está opcionalmente sustituido en N con un sustituyente NDD', donde
D y D', que son iguales o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.