

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 391**

51 Int. Cl.:
C08K 7/00 (2006.01) **C08L 23/32** (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) **C08L 23/36** (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01)
C08F 210/12 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 9/08 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07119070 .6**
96 Fecha de presentación: **23.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1942136**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Nanocompuestos de ionómero de caucho de butilo**

30 Prioridad:
22.12.2006 US 876662 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
LANXESS INC.
1265 VIDAL STREET SOUTH
SARNIA, ONTARIO N7T 7M2, CA

72 Inventor/es:
Resendes, Rui y
Adkinson, Dana

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 379 391 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

Nanocompuestos de ionómero de caucho de butilo

Campo de la invención

5 La invención se refiere a nanocompuestos y a procedimientos para la fabricación de nanocompuestos que comprenden ionómeros de caucho de butilo que tienen unidades de repetición derivadas de un monómero de multiolefina, tal como isopreno.

Antecedentes

10 El poli (isobutileno-co-isopreno), o IIR, es un elastómero sintético, conocido normalmente como caucho de butilo, que se ha preparado desde la década de 1940 mediante copolimerización catiónica aleatoria de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno (1-2% en moles). Como resultado de su estructura molecular, el IIR posee impermeabilidad al aire superior, un alto módulo de pérdida, una estabilidad oxidativa y una resistencia a la fatiga extendida.

15 Se entiende que el caucho de butilo es un copolímero de una isoolefina y una o más multiolefinas, preferentemente conjugadas, como comonómeros. El butilo comercial comprende una parte principal de isoolefina y una cantidad menor, no superior al 2,5% en moles, de una multiolefina conjugada. El caucho de butilo o polímero de butilo es preparado, generalmente, en un procedimiento en suspensión usando cloruro de metilo como vehículo y un catalizador de Friedel-Crafts como parte del iniciador de polimerización. Este procedimiento se describe adicionalmente en la patente US No. 2.356.128 y en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A 23, 1993, páginas 288-295.

20 Los documentos CA 2.418.884 y 2.458.741 describen la preparación de compuestos basados en butilo, curables con peróxido, que tienen un alto contenido de multiolefina. Específicamente, el documento CA 2.418.884 describe la preparación continua de IIR con niveles de isopreno en el intervalo del 3 al 8% en moles. La halogenación de este caucho de butilo, con alto contenido de multiolefina, produce una funcionalidad haluro alílico reactiva en el interior del elastómero. Con estos niveles elevados de isopreno disponibles, es posible, en principio, generar análogos BIIR que contienen funcionalidades bromuro alílico del 3 al 8% en moles. Los procedimientos convencionales de halogenación del caucho de butilo se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Quinta, Edición completamente revisada, Volumen A231 Editores Elvers, et al.) y/o "Rubber Technology" (Tercera Edición) de Maurice Morton, Capítulo 10 (Van Nostrand Reinhold Company[®], 1987), particularmente páginas 297-300.

30 La presencia de funcionalidades haluro alílico permite reacciones de alquilación nucleófilas. Se ha demostrado recientemente que un tratamiento de caucho de butilo bromado (BIIR) con nitrógeno y/o nucleófilos basados en fósforo, en el estado sólido, conduce a la generación de ionómeros basados en IIR con interesantes propiedades físicas y químicas (véase: Parent, J. S.; Liskova, A.; Whitney, R. A.; Resendes, R. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 43, 5671-5679, 2005; Parent, J. S.; Liskova, A.; Resendes, R. Polymer 45, 8091-8096, 2004; Parent, J. S.; Penciu, A.; Guillen-Castellanos, S. A.; Liskova, A.; Whitney, R. A. Macromolecules 37, 7477-7483, 2004). La funcionalidad de ionómero es generada a partir de sitios haluro alílico en el BIIR. Una cantidad mayor de monómero de multiolefina en el caucho de butilo usado para producir el BIIR conduce, potencialmente, a más sitios haluro alílico después de una bromación y, de esta manera, a una mayor cantidad de funcionalidad ionómero después de la sustitución nucleófila. Las propiedades físicas de los ionómeros generados a partir de BIIR, que tiene un contenido más alto de multiolefina, son superiores a las de sus homólogos no ionoméricos y/o con un bajo contenido en multiolefina.

40 El documento EP 1 591 480 A divulga elastómeros de butilo halogenados, con carga, tales como elastómeros de bromobutilo (BIIR) y, en particular, un ionómero preparado mediante una modificación de un caucho de bromobutilo, disponible comercialmente, (BB2030 de Lanxess Inc.), con una carga de Nanomers 1.44, una carga de alta relación de aspecto. Sin embargo, el caucho de bromobutilo empleado en el documento EP 1 591 480 comprende menos del 3,5% en moles de unidades de repetición, derivadas a partir de al menos un monómero de multiolefina.

45 El campo de los nanocompuestos poliméricos es un campo multidisciplinar, en rápida expansión, que representa una alternativa radical a los polímeros o mezclas de polímeros con carga convencionales. Los nanocompuestos poliméricos se forman mediante la incorporación de cargas inorgánicas nanométricas en una matriz polimérica. Los materiales híbridos, reforzados con cargas similares a placas, de alta relación de aspecto, puras y/o modificadas orgánicamente, representan la clase de nanocompuestos más ampliamente estudiada. Las fuertes interacciones interfaciales entre las capas dispersadas y la matriz polimérica conducen a propiedades mecánicas y de barrera mejoradas en comparación al compuesto convencional. Entre las muchas áreas de investigación de nanocompuestos de polímeros, la industria del neumático se ha interesado particularmente en las cargas de alta relación de aspecto. Estudios recientes han demostrado que la adición de cargas de alta relación de aspecto en las formulaciones de revestimiento interior de los neumáticos ha mostrado un incremento en la impermeabilidad de hasta el 40% (véase, por ejemplo, el documento US 7.019.063 B2).

Maximizando las cargas de alta relación de aspecto a su máximo potencial requiere la morfología correcta, haciendo que

la selección tanto del polímero como de la carga sea crítica. Deben conseguirse una intercalación del polímero en las galerías entre las plaquetas, una deslaminación y una exfoliación de la plaqueta y un alineamiento anisotrópico de las placas en la matriz de caucho. Con el fin de conseguir, como mínimo, una intercalación y una deslaminación, es ventajoso establecer un enlace químico entre la matriz polimérica y la superficie de la carga.

- 5 Aunque se puede especular que las propiedades de carga de los ionómeros pueden ser útiles en el establecimiento del enlace químico deseado, no está claro hasta qué punto esto resultará en propiedades físicas mejoradas en los artículos de nanocompuestos. Aunque el BIIR, de bajo contenido de multiolefina, ha sido usado en la técnica anterior para generar ionómeros que, a continuación, han sido incorporados en nanocompuestos, estos nanocompuestos no estaban vulcanizados y no se beneficiaron del alto grado de funcionalidad ionomérica proporcionada al tener un alto contenido de multiolefina en el material de BIIR de partida. Se requiere una investigación experimental para determinar el efecto de la vulcanización y el contenido de ionómero sobre la resistencia a la tracción, la reactividad de curado y/o la impermeabilidad de los artículos de nanocompuestos curados.

Resumen de la Invención

- 15 Según un aspecto de la invención, se proporciona un nanocompuesto de polímero curado que comprende: un ionómero de caucho de butilo que comprende unidades de repetición derivadas de al menos un monómero de isoolefina, al menos el 3,5% en moles de unidades de repetición derivadas de al menos un monómero de multiolefina y al menos un nucleófilo basado en nitrógeno o fósforo; y una carga, con alta relación de aspecto, intercalada con el ionómero de caucho de butilo, teniendo la carga con alta relación de aspecto una relación de aspecto de al menos 1:3.

- 20 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar un nanocompuesto polimérico que comprende un ionómero de caucho de butilo comprendiendo el procedimiento: proporcionar un ionómero de caucho de butilo que comprende unidades de repetición derivadas de al menos un monómero de isoolefina, al menos el 3,5% en moles de unidades de repetición derivadas de al menos un monómero de multiolefina y al menos un nucleófilo basado en nitrógeno o fósforo; añadiendo una carga con alta relación de aspecto; mezclando el ionómero de caucho de butilo y la carga para formar un nanocompuesto no curado; y curando el nanocompuesto.

- 25 La presente invención proporciona, de manera ventajosa, nanocompuestos poliméricos que tienen una resistencia a la tracción, reactividad de curado y/o impermeabilidad a los gases, mejoradas en comparación con los nanocompuestos de la técnica anterior. Los nanocompuestos de la presente invención son particularmente útiles, por ejemplo, en aplicaciones de revestimientos interiores de neumáticos.

- 30 Otras características de la invención se describirán con referencia a la siguiente descripción detallada y a los ejemplos experimentales.

Descripción detallada

El ionómero de caucho de butilo es preparado a partir de un polímero de caucho de butilo halogenado. Los polímeros de caucho de butilo se derivan, generalmente, a partir de al menos un monómero de isoolefina, al menos un monómero de multiolefina y, opcionalmente, monómeros copolimerizables adicionales.

- 35 El polímero de caucho de butilo no se limita a una isoolefina especial. Sin embargo, las isoolefinas en el intervalo de 4 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 4-7 átomos de carbono, tales como isobuteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 4-metil-1-penteno y sus mezclas, son preferentes. Más preferente es el isobuteno.

- 40 El polímero de caucho de butilo no se limita a una multiolefina especial. Pueden usarse todas las multiolefinas copolimerizables con la isoolefina, conocidas por las personas con conocimientos en la materia. Sin embargo, se usan multiolefinas en el intervalo de 4-14 átomos de carbono, tales como isopreno, butadieno, 2-metilbutadieno, 2,4-dimetilbutadieno, piperilina, 3-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 2-neopentilbutadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2-metil-1,4-pentadieno, 2-metil-1,6-heptadieno, ciclopenta-dieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno y sus mezclas, preferentemente dienos conjugados. Más preferentemente, se usa isopreno.

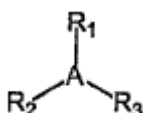
- 45 Como monómeros opcionales, puede usarse cualquier monómero copolimerizable con las isoolefinas y/o dienos conocidos por las personas con conocimientos en la materia. Preferentemente, se usa α -metil estireno, p-metil estireno, cloroestireno, ciclopentadieno y metilciclopentadieno. También pueden usarse indeno y otros derivados de estireno. También puede usarse β -pineno como un comonómero para la isoolefina.

- 50 En una realización, el ionómero es preparado, *in situ* o a partir de un polímero de caucho de butilo, preparado previamente, que tiene un contenido de multiolefina más alto, por ejemplo, mayor del 3,5% en moles, preferentemente mayor del 4,0% en moles. La preparación de un polímero de caucho de butilo, con alto contenido de multiolefina, se describe en la solicitud de patente CA 2.418.884, en tramitación junto con la presente, que se incorpora a la presente memoria, por referencia.

A continuación, el polímero de caucho de butilo puede ser sometido a un procedimiento de halogenación para producir un polímero de halobutilo. Puede realizarse una bromación o una cloración según el procedimiento conocido por las personas con conocimientos en la materia, por ejemplo, los procedimientos descritos en Rubber Technology, 3ª Ed., Editado por Maurice Morton, Kluwer Academic Publishers, páginas 297 - 300 y documentos adicionales citados en el mismo.

5 Durante la halogenación, parte o la totalidad del contenido de multiolefina del polímero de butilo es convertida a haluros alílicos. Los haluros alílicos en el polímero de halobutilo son, por lo tanto, unidades de repetición derivadas de monómeros de multiolefina presentes, originalmente, en el polímero de butilo. El contenido total de haluro alílico del polímero de halobutilo no puede exceder el contenido inicial de multiolefina del polímero de butilo de partida.

10 A continuación, los sitios de haluros alílicos del polímero de halobutilo pueden hacerse reaccionar con al menos un nucleófilo que contiene nitrógeno o fósforo, según la fórmula siguiente,



en la que:

15 A es un nitrógeno o fósforo; y,

R_1 , R_2 y R_3 son seleccionados de entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo C_1 - C_{18} , lineales o ramificados, un sustituyente arilo, que es monocíclico o que está compuesto de anillos C_4 - C_8 fusionados y/o un heteroátomo seleccionado, por ejemplo, de entre B, N, O, Si, P y S.

20 En general, el nucleófilo apropiado contendrá al menos un centro neutro de nitrógeno o fósforo, que posea un solitario par de electrones que está accesible, electrónicamente y estéricamente, para su participación en reacciones de sustitución nucleofílica. Los nucleófilos adecuados incluyen trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina y trifenilfosfina.

25 La cantidad de nucleófilo reaccionado con el caucho de butilo puede estar en el intervalo de 0,3 a 5 equivalentes molares, más preferentemente, de 0,5 a 4 equivalentes molares y, aún más preferentemente, de 1 a 3 equivalentes molares, en base a la cantidad molar total de haluro alílico presente en el polímero de halobutilo.

30 El polímero de halobutilo y el nucleófilo pueden hacerse reaccionar durante aproximadamente 0,5 a 90 minutos. Cuando el nanocompuesto es producido *in situ* mediante una reacción de haluros alílicos con nucleófilos basados en nitrógeno o fósforo, en presencia de una carga, con alta relación de aspecto, el tiempo de reacción se reduce, de manera sorprendente y ventajosa, por ejemplo, al intervalo de 0,5 a 5 minutos, preferentemente, de 1 a 3 minutos. En otros casos, la reacción requiere un tiempo considerablemente más largo, por ejemplo, de 15 a 90 minutos, preferentemente, de 20 a 60 minutos. La temperatura de reacción cuando el nanocompuesto es generado *in situ* es también mucho menor que en otros casos; por ejemplo, una temperatura en el intervalo de 25 a 80°C es suficiente para la formación de nanocompuesto generado *in situ*, mientras que, si no, se necesita una temperatura de 80 a 200°C.

35 Debido a que el nucleófilo reacciona con la funcionalidad haluro alílico del polímero de halobutilo, la fracción ionomérica resultante es una unidad de repetición derivada de un haluro alílico. Por lo tanto, el contenido total de las fracciones ionoméricas en el ionómero de butilo no puede exceder la cantidad de partida de haluro alílico en el polímero de halobutilo; sin embargo, puede haber haluros alílicos y/o multiolefinas residuales presentes. El ionómero resultante, basado en halobutilo, posee, preferentemente, al menos el 0,5% en moles, preferentemente, al menos el 0,75% en moles, más preferentemente, al menos el 1,0% en moles, aún más preferentemente, al menos el 1,5% en moles de la fracción ionomérica. Los haluros alílicos residuales pueden estar presentes en una cantidad del 0,1% en moles hasta una cantidad que no exceda el contenido original de haluro alílico del polímero de halobutilo usado para producir el ionómero de butilo. La multiolefina residual puede estar presente en una cantidad del 0,1% en moles hasta una cantidad que no exceda el contenido original de multiolefina del polímero de butilo usado para producir el polímero de halobutilo. Típicamente, el contenido residual de multiolefina del ionómero es al menos del 0,4% en moles, preferentemente, al menos el 0,6% en moles, más preferentemente, al menos del 1,0% en moles, aún más preferentemente, al menos el 2,0% en moles, aún más preferentemente, al menos el 3,0% en moles, incluso más preferentemente, al menos el 4,0% en moles.

40 Las cargas de alta relación de aspecto incluyen arcillas, talcos, micas, etc., con una relación de aspecto de al menos 1:3. Las cargas pueden incluir materiales no circulares o no isométricos, con una estructura laminar o acicular. La relación de aspecto se define como la relación del diámetro medio de un círculo que tiene el mismo área que la cara de la placa al espesor medio de la placa. La relación de aspecto para cargas con forma de fibra y aguja es la relación de la longitud al diámetro. Las cargas preferentes, con alta relación de aspecto, tienen una relación de aspecto de al menos 1:5, más preferentemente, al menos 1:7, aún más preferentemente, de 1:7 a 1:200. Las cargas según la presente invención tienen

5 un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,001 a 100 micrómetros, preferentemente, entre 0,005 y 50 micrómetros y, más preferentemente, entre 0,01 y 10 micrómetros. Una carga adecuada tiene un área superficial BET, medida según la norma DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, de entre 5 y 200 metros cuadrados por gramo. Los ejemplos de algunas cargas preferentes y sus propiedades se proporcionan en la Tabla 1, en comparación con cargas típicas de la técnica anterior, que tienen relaciones de aspecto menores de 1:3.

Tabla 1.

Carga	Tamaño de partícula medio (micrómetros)	Relación de aspecto	Área superficial (m ² /g)
Hi-Sil 233 TM	0,019	1:1	135
Negro de carbono N660 TM	0,067	1:1	36
Polyfil 80 TM	2,3	1:7	8
Mistron Vapor TM	2,2	1:5	13
Mistron CB TM	3,7	1:5	13

10 Una realización preferente de una carga con alta relación de aspecto comprende un nanoarcilla, preferentemente un nanoarcilla modificada orgánicamente. La presente invención no se limita a un nanoarcilla específica; sin embargo, arcillas naturales de esmectita en polvo, tales como montmorillonita de sodio o calcio, o arcillas sintéticas, tales como hidrotalcita y laponita, son preferentes como materiales de partida. Las nanoarcillas de montmorillonita, modificadas orgánicamente, son especialmente preferentes. Las arcillas son modificadas, preferentemente, mediante la sustitución del metal de transición por un ion onio, tal como se conoce en la técnica, para proporcionar funcionalidad tensoactiva a la arcilla, lo que ayuda en la dispersión de la arcilla en el entorno del polímero generalmente hidrófobo. Los iones de onio preferentes se basan en fósforo (por ejemplo: iones fosfonio) y en nitrógeno (por ejemplo: iones de amonio) y contienen grupos funcionales que tienen de 2 a 20 átomos de carbono (por ejemplo: NR₄⁺ MMT).

15 Las arcillas se proporcionan, preferentemente, en tamaños de partículas de escala nanométrica, preferentemente menos de 25 µm por volumen, más preferentemente, de 1 a 50 µm, aún más preferentemente, de 1 a 30 µm, aún más preferentemente, de 2 a 20 µm.

20 Además de sílice, las nanoarcillas preferentes pueden contener también alguna fracción de alúmina. Las nanoarcillas pueden contener del 0,1 al 10% en peso de alúmina, preferentemente del 0,5 al 5% en peso, más preferentemente, del 1 al 3% en peso de alúmina.

25 Los ejemplos de nanoarcillas modificadas orgánicamente, preferentes, disponibles comercialmente, adecuadas, para uso como cargas con una alta relación de aspecto según la presente invención, son arcillas Cloisite[®] 10A, 20A, 6A, 15A, 30B o 25A. Otros ejemplos de cargas con una alta relación de aspecto incluyen Polyfil 80TM, Mistron VaporTM y Mistron CBTM.

30 Las cargas con alta relación de aspecto son añadidas al nanocompuesto en una cantidad de 20 a 80 phr, más preferentemente, de 30 a 70 phr, aún más preferentemente, de 40 a 60 phr. El nanocompuesto puede ser formado añadiendo la carga al BIIR antes de la reacción, para formar el ionómero, creando *in situ*, de esta manera, un nanocompuesto de ionómero, o puede ser formado añadiendo la carga a un ionómero pre-formado, usando técnicas de formación de compuestos convencionales.

35 Los ingredientes del nanocompuesto pueden mezclarse entre sí usando, por ejemplo, un mezclador interno, tal como un mezclador Banbury, un mezclador interno en miniatura, tal como un mezclador Brabender o Haake, o un mezclador de molino de dos rodillos. Un extrusor proporciona también un buen mezclado y permite tiempos de mezclado más cortos. Es posible realizar el mezclado en dos o más etapas, y el mezclado puede ser realizado en diferentes aparatos, por ejemplo, una etapa en un mezclador interno y una etapa en un extrusor. Sin embargo, se debe tener cuidado de manera que no se produzca una pre- reticulación no deseada (conocida también como quemado, un precursor para la formación de gel) durante la etapa de mezclado. Para más información sobre las técnicas de composición, véase Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 4, pág. 66 y siguientes (Mezclado).

40 El nanocompuesto puede ser conformado en un artículo conformado y, a continuación, curado. El sistema de curado preferente se basa en azufre. Un sistema de curado, basado en azufre, típico, comprende: (i) un óxido metálico, (ii) azufre elemental y (iii) al menos un acelerador basado en azufre. El uso de óxidos metálicos como un componente en el sistema de curado es bien conocido en la técnica. Un óxido metálico adecuado es óxido de zinc, que se usa, típicamente, en la cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, preferentemente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, partes en peso por cien partes en peso de polímero de butilo en el nanocompuesto. El azufre elemental, que comprende 45 el componente (ii) del sistema de curado preferente es usado, típicamente, en cantidades de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 partes en peso por cien partes en peso de polímero de butilo en la composición. Los aceleradores basados en azufre adecuados (componente (iii) del sistema de curado preferente) se usan, típicamente, en cantidades de

aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 partes en peso, por cien partes en peso de polímero de butilo en la composición. Los ejemplos no limitativos aceleradores basados en azufre, útiles, pueden ser seleccionados de entre de los sulfuros de tiuram, tales como disulfuro de tetrametil tiuram (TMTD), los tiocarbamatos, tales como dimetil ditiocarbamato de zinc (ZDC) y los compuestos tiazilo y benzotiazilo, tales como disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS). Preferentemente, el acelerador basado en azufre es disulfuro de mercaptobenzotiazilo.

El artículo curado puede contener productos auxiliares adicionales para cauchos, tales como aceleradores de reacción, aceleradores de vulcanización, auxiliares de aceleración de vulcanización, antioxidantes, agentes espumantes, agentes anti-envejecimiento, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, estabilizadores de ozono, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes adherentes, agentes de soplado, colorantes, pigmentos, ceras, materiales de relleno, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos y activadores, tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanetriol, etc., que son conocidos en la industria del caucho. Los adyuvantes para el caucho son usados en cantidades convencionales que dependen, entre otras cosas, del uso previsto. El artículo curado puede contener también cargas minerales y/o no minerales. Las cantidades convencionales son del 0,1 al 50% en peso, en base al caucho.

Puede obtenerse más información sobre los procedimientos de vulcanización en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 17, s. 666 y siguientes (Vulcanización).

Los ejemplos siguientes se usarán para ilustrar realizaciones particulares de la invención.

Ejemplos

Equipo. Las propiedades de dureza y de esfuerzo deformación fueron determinadas con el uso de un durómetro de tipo A-2, siguiendo los requisitos ASTM D-2240. Los datos de esfuerzo deformación fueron generados a 23°C según los requisitos de la norma ASTM D-412, Procedimiento A. Se usaron dumbbells Die C, cortadas a partir de láminas de tracción de 2 mm de espesor (formadas en una prensa a 103,42 MPa (15.000 psi), durante un total de 30 minutos a 166°C). A menos que se especifique lo contrario, los ionómeros fueron preparados *in situ* en un dispositivo BR-82 Banbury (capacidad 1.602 g) a 30°C y a una velocidad de 77 rpm. Se registraron los espectros ¹H RMN con un espectrómetro Bruker DRX500 (500,13 MHz) en CDCl₃, con desplazamientos químicos referenciados con respecto a tetrametilsilano. Los resultados de permeabilidad fueron medidos según ASTM D-1434, con el uso de un medidor de permeabilidad interna, Modelo 1000 a 50/60 Hz, y funcionando a 240 V (monofásico), usando láminas de ~ 0,5 mm (formadas en una prensa, a 103,42 MPa (15.000 psi), durante 30 minutos a 166°C) a 65,5°C y 35,15 kg/cm² (50 psig).

Materiales. Todos los reactivos, a menos que se especifique lo contrario, fueron usados tal como se recibieron de Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario). BIIR (BB2030 LANXESS, LANXESS Inc.), Sunpar 2280 (R.E. Carroll Inc), Pentalyn A (Hercules), Vulkacit mercapto MG/C (LANXESS Inc.), Vulkacit DM/C (LANXESS Inc.), Vulkacit ZBEC/C (LANXESS Inc.), Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals Corp), Irganox 1076 (Ciba Specialty Chemicals Corp), Negro de carbono N660 (Sid Richardson Carbon and Gas Company), Mistorn vapor (Luzenac), Mistron CB (Luzenac), Cloisite 15A (Southern Clay Products), Hi-Sil 233 (PPG Industries, Inc.) y Polyfil 80 (J.M. Huber Corporation) fueron usados tal como se recibieron de sus respectivos proveedores.

Ejemplo 1, Preparación de caucho de butilo que contiene el 7,5% en moles de isopreno.

El siguiente ejemplo ilustra la capacidad de los autores para producir, mediante un procedimiento continuo, un nuevo grado de IIR que posee un contenido de isopreno de hasta el 8,0% en moles y una viscosidad Mooney (ML 1+8 @ 125°C) de entre 35 y 40 MU.

La composición de alimentación de monómero estaba compuesta de 4,40% en peso de isopreno (IP o IC5) y el 25,7% en peso de isobuteno (IB o IC4). Esta alimentación mixta fue introducida en el reactor de polimerización continua a una velocidad de 5.900 kg/hora. Además, se introdujo DVB en el reactor, a una velocidad de 5,4 a 6 kg/hora. La polimerización fue iniciada mediante la introducción de una solución de AlCl₃/MeCl (0,23% en peso de AlCl₃ en MeCl), a una velocidad de 204 a 227 kg/hora. La temperatura interna de la reacción continua se mantuvo entre -95 y -100°C mediante el uso de un procedimiento de enfriamiento evaporativo. Después de una permanencia suficiente en el reactor, los fragmentos de polímero recién formados fueron separados del diluyente MeCl con el uso de un tanque de venteo acuoso. En este punto, se introdujo aproximadamente un 1% en peso de ácido esteárico en los fragmentos de polímero. Antes del secado, se añadió un 0,1% en peso de Irganox[®] 1010 al polímero. El secado del material resultante se consiguió con el uso de un horno transportador. La Tabla 2 detalla las características del material final.

Ejemplo 2, Preparación de BIIR con alto contenido de isopreno. A una solución de 7 kg de IIR con 7,5% en moles de 1,4 IP (véase POS 1138) en 31,8 kg de hexanos y 2,31 kg de agua, en un reactor de 95 L, se añadieron, con agitación rápida, 110 mL de bromo elemental. Después de 5 minutos, la reacción fue terminada mediante la adición de una solución cáustica compuesta de 76 g de NaOH en 1 L de agua. Después de 10 minutos adicionales de agitación, una solución estabilizante compuesta de 21,0 g de aceite de soja epoxidado y 0,25 g de Irganox 1076 en 500 mL de hexanos y una compuesta de 47,0 g de aceite de soja epoxidado y 105 g de estearato de calcio en 500 mL de hexanos fue añadida a la mezcla de reacción. Después de 1 hora adicional de agitación, el BIIR con alto contenido de IP fue aislado mediante coagulación de vapor. El material final fue secado a un peso constante con el uso de un molino de dos rodillos de 25,4 cm x 50,8 cm, funcionando a 100°C. La microestructura del material resultante se presenta en la Tabla 3.

10

Tabla 2.

Contenido de isopreno (% en moles)	7,0 - 8,0
Contenido de DVB (% en moles)	0,07 - 0,11
Viscosidad Mooney (MU, ML1+8@ 125°C)	35 - 40
Contenido de gel (% en peso)	< 5,0
Mw (kg/mol)	700 - 900
Mn (kg/mol)	100 - 105
Mz (kg/mol)	3.200 - 5.500
Conversión (%)	77 - 84

Tabla 3.

Insats totales (% en moles)	5,34
1,4-isopreno (% en moles)	4,19
Isopreno ramificado (% en moles)	0,32
Bromuro alílico (% en moles)	0,71
Dieno conjugado (% en moles)	0,04
Br endo (% en moles)	0,07

15

Ejemplo 3. Preparación de ionómero de IIR con alto contenido de isopreno. 226 g del Ejemplo 2 y 7,6 g (1,2 equivalentes molares en base al contenido de bromuro alílico del Ejemplo 2) de trifenilfosfina (TPP) fueron mezclados previamente en un molino de 15,24 cm x 30,48 cm, a temperatura ambiente, durante 3 minutos. A continuación, la mezcla fue pasada a través de un extrusor de doble tornillo, funcionando a 160°C y a una velocidad de 20 rpm. Un análisis del producto final mediante ¹H RMN confirmó la conversión completa de todo el bromuro alílico del Ejemplo 2 a las especies ionoméricas correspondientes. Se encontró también que el material resultante poseía el 4,20% en moles de 1,4-IP.

20

Ejemplos 4-8 (solo para comparación). Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de una red ionomérica (basada en fosfonio y amonio y formada *in situ*) sobre las propiedades físicas de un sistema con carga de negro de carbono, curada con azufre, en comparación con las propiedades físicas de la formulación de revestimiento interior típica con la misma carga. El Ejemplo 4 fue preparado mezclando BB2030 y la carga en un mezclador Banbury a 30°C y a una velocidad del rotor de 77 rpm, durante 1 minuto, seguido por la adición del aceite y del acelerador, se mezcló durante 4 minutos adicionales y, a continuación, fue vertido. A continuación, los agentes de curado (azufre, ácido esteárico y óxido de zinc) fueron añadidos en un molino de dos rodillos de 25,4 cm x 50,8 cm, y a temperatura ambiente. Los Ejemplos 5-8 fueron preparados mezclando el caucho (BB2030 o el Ejemplo 2), la mitad del modificador (PPT o N,N-dimetiletanolamina (DMEA)/ hexametildisilazano (HMDZ)) y la mitad de la carga en un mezclador Banbury, a 30°C, y a una velocidad del rotor de 77 rpm, durante 2 minutos. La cantidad de modificador TPP era de 0,3 equivalentes en base al bromuro alílico de BB2030 y de 0,45 equivalentes en base a los equivalentes basados en bromuro alílico de BIIR de alto contenido en IP (Ejemplo 2). La cantidad de modificador DMEA fue de 2,9 equivalentes en base al bromuro alílico de BB2030 y de 4,1 equivalentes en base a los equivalentes basados en bromuro alílico de BIIR de alto contenido en IP (Ejemplo 2). La carga y el modificador restante fueron añadidos y se permitió que se mezclaran durante 3 minutos adicionales y, a continuación, fue vertido. A continuación, el compuesto y los agentes de curado fueron combinados en un molino de dos rodillos de 25,4 cm x 50,8 cm, a temperatura ambiente. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

35

La Tabla 4 ilustra un mayor refuerzo, tal como lo muestran los valores M200/M50. La permeabilidad del Ejemplo 4 se usa para una comparación posterior.

Tabla 4.

Ejemplo de comparación	4	5	6	7	8
BB2030 (PHR)	100	100	-	100	-
Ejemplo 2 (PHR)	-	-	100	-	100
TPP (PHR)	-	1,2	1,2	-	-
DMEA (PHR)	-	-	-	3,2	3,2
HMDZ (PHR)	-	-	-	2,9	2,9
Negro de carbono N660 (PHR)	60	60	60	60	60
Pentalyn A (PHR)	4	-	-	-	-
Sunpar (PHR)	7	-	-	-	-
Vulkacit DM/C (PHR)	1,3	-	-	-	-
ZnO (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1	1	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	51	51	55	53	57
Tracción a rotura (MPa)	9,5	14,2	9,5	13,9	11,4
Elongación a rotura (%)	761	436	291	255	220
M200/M500	2,0	3,4	3,4	4,6	4,5
Permeabilidad (cm ² /atm.s)	3,1x10 ⁻⁸	-	-	-	-

5 **Ejemplos 9-13** (solo para comparación). Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de una red ionomérica (basada en fosfonio y amonio y formada *in situ*) sobre las propiedades físicas de un sistema con carga de sílice, curado con azufre, en comparación con las propiedades físicas del revestimiento interior típico, que contiene la misma carga. Las preparaciones del Ejemplo 9 y los Ejemplos 10-13 fueron realizadas tal como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 4 y los Ejemplos 5-8, respectivamente. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.

Ejemplo de comparación	9	10	11	12	13
BB2030 (PHR)	100	100	-	100	-
Ejemplo 2 (PHR)	-	-	100	-	100
TPP (PHR)	-	1,2	1,2	-	-
DMEA (PHR)	-	-	-	3,2	3,2
HMDZ (PHR)	-	-	-	2,9	2,9
Hi Sil 233 (PHR)	60	60	60	60	60
Pentalyn A (PHR)	4	-	-	-	-
Sunpar (PHR)	7	-	-	-	-
Vulkacit DM/C (PHR)	1,3	-	-	-	-
ZnO (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1	1	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	67	75	51	51	64
Tracción a rotura (MPa)	6,0	10,7	14,2	19,0	14,6
Elongación a rotura (%)	887	507	436	705	416
M200/M50	1,0	2,3	1,9	2,5	3,3

10

15 **Ejemplos 14-18**. Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de una red ionomérica (basada en fosfonio y amonio y formada *in situ*) sobre las propiedades físicas de un sistema con carga Mistron CB, curado con azufre, en comparación con las propiedades físicas del revestimiento interior típico, que contiene la misma carga. Las preparaciones del Ejemplo 14 y los Ejemplos 15-18 se realizaron tal como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 4 y los Ejemplos 5-8, respectivamente. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

20 La Tabla 6 ilustra que, en comparación con la formulación de revestimiento interior estándar (Ejemplo 14), tanto el ionómero de fosfonio (Ejemplo 15 y 16) como el de amonio (Ejemplo 17) muestran mejoras en el refuerzo, tal como lo evidencian los mayores valores de M200/M50 del 29-39%. Las permeabilidades de estos ejemplos fueron determinadas tal como se ha descrito anteriormente. En comparación con la permeabilidad de la formulación de revestimiento interior, con carga de negro de carbono, estándar, (Ejemplo 4), cuya permeabilidad se determinó que era de $3,1 \times 10^{-8}$ cm²/atm.s, se encontró una mejora del 29-55%, demostrando el efecto del uso de cargas con una alta relación de aspecto. Además,

la comparación de los ionómeros (Ejemplos 15-19) con sus homólogos no ionoméricos (Ejemplo 14) muestra un aumento de la impermeabilidad de hasta el 41%, lo que ilustra el efecto de la interacción de la carga ionomérica.

5 **Ejemplos 19-23.** Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de una red ionomérica (basada en fosfonio y amonio y formada *in situ*) sobre las propiedades físicas de un sistema de carga Mistron Vapor, curado con azufre, en comparación con las propiedades físicas del revestimiento interior típico, que contiene la misma carga. Las preparaciones del Ejemplo 19 y los Ejemplos 20-23 fueron realizadas tal como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 4 y los Ejemplos 5-8, respectivamente. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

10 La Tabla 7 ilustra que, en comparación con la formulación de revestimiento interior estándar (Ejemplo 19), tanto el ionómero de fosfonio (Ejemplos 20 y 21) como el de amonio (Ejemplos 22 y 23) muestran mejoras en la resistencia a la tracción de hasta el 30% y un mayor refuerzo de hasta el 39%. Además de las propiedades de tracción, la permeabilidad de estos ejemplos fue determinada, tal como se ha descrito anteriormente. En comparación con la permeabilidad de la formulación de revestimiento interior, con carga de negro de carbono, estándar, (Ejemplo 4) cuya permeabilidad se determinó que era $3,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{atm s}$, se encontró una mejora del 29-65%, demostrando el efecto del uso de la carga con una alta relación de aspecto. Además, la comparación de los ionómeros (Ejemplos 20-23) con su homólogo no ionomérico (Ejemplo 19), muestra un aumento en la permeabilidad de hasta el 41%, lo que ilustra el efecto de la interacción de la carga ionomérica.

Tabla 6. (Ejemplos 14, 15 y 17 son solo para comparación)

Ejemplo	14	15	16	17	18
BB2030 (PHR)	100	100	-	100	-
Ejemplo 2 (PHR)	-	-	100	-	100
TPP (PHR)	-	1,2	1,2	-	-
DMEA (PHR)	-	-	-	3,2	3,2
HMDZ (PHR)	-	-	-	2,9	2,9
Mistron CB (PHR)	60	60	60	60	60
Pentalyn A (PHR)	4	-	-	-	-
Sunpar (PHR)	7	-	-	-	-
Vulkacit DM/C (PHR)	1,3	-	-	-	-
ZnO (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1	1	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	35	42	46	48	51
Tracción a rotura (MPa)	6,2	6,1	5,1	7,4	5,9
Elongación a rotura (%)	860	469	261	426	153
M200/M500	1,7	2,4	2,8	2,4	-
Permeabilidad ($\text{cm}^2/\text{atm.s}$)	$2,2 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-8}$

20

Tabla 7. (Ejemplos 19, 20 y 22 solo para comparación)

Ejemplo	19	20	21	22	23
BB2030 (PHR)	100	100	-	100	-
Ejemplo 2 (PHR)	-	-	100	-	100
TPP (PHR)	-	1,2	1,2	-	-
DMEA (PHR)	-	-	-	3,2	3,2
HMDZ (PHR)	-	-	-	2,9	2,9
Mistron Vapor (PHR)	60	60	60	60	60
Pentalyn A (PHR)	4	-	-	-	-
Sunpar (PHR)	7	-	-	-	-
Vulkacit DM/C (PHR)	1,3	-	-	-	-
ZnO (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1	1	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	35	36	42	44	52
Tracción a rotura (MPa)	5,1	5,9	4,2	7,3	5,9
Elongación a rotura (%)	932	832	540	614	224
M200/M500	1,4	1,4	1,8	1,6	2,3
Permeabilidad ($\text{cm}^2/\text{atm.s}$)	$2,2 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$

5 **Ejemplos 24-28.** Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de una red ionomérica (basada en fosfonio y amonio y formada *in situ*) sobre las propiedades físicas de un sistema de carga Polyfill 80, curado con azufre, en comparación con las propiedades físicas del revestimiento interior típico, que contiene la misma carga. Las preparaciones del Ejemplo 24 y los Ejemplos 25-28 fueron realizadas tal como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 4 y Ejemplos 5-8, respectivamente. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

10 La Tabla 8 ilustra que, en comparación con la formulación de revestimiento interior estándar (Ejemplo 24), tanto el ionómero de fosfonio (Ejemplos 25 y 27) como el de amonio (Ejemplos 26 y 28) muestran mejoras en resistencia a la tracción y en el refuerzo de hasta el 46%. Además de las propiedades de tracción, la permeabilidad de estos ejemplos fue determinada, tal como se ha descrito anteriormente. En comparación con la permeabilidad de la formulación de revestimiento interno, con carga de negro de carbono, estándar, (Ejemplo 4) cuya permeabilidad se determinó que era de $3,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{atm s}$, se encontró una mejora del 20-58%, demostrando, una vez más, el efecto del uso de cargas con una alta relación de aspecto.

15 **Ejemplos 29-30.** Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de la formación previa del ionómero en comparación con la realización *in situ*, tal como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos 5-8, sobre las propiedades físicas de un sistema con carga Mistron CB, curado con azufre. El Ejemplo 29 fue preparado tal como se ha descrito para el Ejemplo 4, con la excepción del uso de ionómero IIR con alto contenido de isopreno (Ejemplo 3) en lugar de BB2030. El Ejemplo 30 fue realizado tal como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 5, con la excepción del uso de BIIR de alto contenido en isopreno (Ejemplo 2) en lugar de BB2030 y el uso de 1,2 equivalentes con respecto al bromuro alílico de TPP. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

20 La Tabla 9 ilustra que el ionómero pre-formado tiene una resistencia a la tracción del 31% mayor que el ionómero formado *in situ*. Además, la elongación aumentó en un 27%, lo que demuestra la ventaja de pre-formar el ionómero en cuanto se está seguro de que la reacción de ionómero ha terminado antes del curado.

25 Anteriormente, se ha descrito la producción de un nuevo ionómero de fosfonio y amonio, basado en butilo, formado en una producción en estado sólido, fácil, usando un equipo convencional de procesamiento de polímeros a partir de BIIR y BIIR con alto contenido en isopreno. El ionómero conduce a productos con un refuerzo mejorado en comparación con sus homólogos no ionoméricos. El uso de ionómeros combinados con cargas de alta relación de aspecto, tales como nanoarcilla montmorillonita orgánicamente modificada, Mistron[®] CB, Mistron[®] Vapor y Polyfil[®] 80, resulta en una mayor impermeabilidad y propiedades mecánicas incrementadas en comparación con las cargas tradicionales, tales como sílice y negro de carbono. Además, la pre-formación del ionómero resulta en un producto con propiedades superiores cuando se compara con el ionómero realizado *in situ*. Dadas estas ventajas, los ionómeros basados en butilo, descritos en la presente memoria, serían útiles en la fabricación de nanocompuestos de elastómero para su uso en formulaciones de revestimiento interior de neumáticos.

35 **Tabla 8. (Ejemplos 24, 25 y 27 son solo para comparación)**

Ejemplo	24	25	26	27	28
BB2030 (PHR)	100	100	-	100	-
Ejemplo 2 (PHR)	-	-	100	-	100
TPP (PHR)	-	1,2	1,2	-	-
DMEA (PHR)	-	-	-	3,2	3,2
HMDZ (PHR)	-	-	-	2,9	2,9
Polyfil 80 (PHR)	60	60	60	60	60
Pentalyn A (PHR)	4	-	-	-	-
Sunpar (PHR)	7	-	-	-	-
Vulkacit DM/C (PHR)	1,3	-	-	-	-
ZnO (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1	1	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	33	34	36	39	45
Tracción a rotura (MPa)	5,1	5,3	4,6	9,4	5,7
Elongación a rotura (%)	884	859	593	697	315
M200/M500	1,3	1,3	1,9	1,7	2,4
Permeabilidad (cm ² /atm.s)	$2,3 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$

Tabla 9.

Ejemplo	29	30
Ejemplo 3 (PHR)	100	
Ejemplo 2 (PHR)		100
TPP (PHR)		3,4
Mistron CB (PHR)	60	60
Pentalyn A (PHR)	4	
Sunpar (PHR)	7	
Vulkacit ZBEC/C (PHR)	1	
Vulkacit Mercapto MG/C (PHR)	2	
ZnO (PHR)	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	47	38
Tracción a rotura (MPa)	4,9	3,44
Elongación a rotura (%)	366	269
M200/M500	2,4	2,7

5 **Ejemplos 31-33.** Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de un sistema de co-carga de negro de carbono y talco sobre las propiedades físicas de un sistema de ionómero pre-formado, curado con azufre, en comparación con las propiedades físicas de un análogo con carga de talco, curado con azufre. Los Ejemplos 31-33 fueron preparados según se ha descrito para el Ejemplo 4, con la excepción del uso del ionómero IIR de alto contenido de isopreno (Ejemplo 3) en lugar de BB2030. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.

Ejemplo	29	31	32	33
Ejemplo 3	100	100	100	100
Negro de carbono N660 (PHR)		10	20	30
Mistron CB (PHR)	60	50	40	30
Pentalyn A (PHR)	4	4	4	4
Sunpar (PHR)	7	7	7	7
Vulkacit ZBEC/C (PHR)	1	1	1	1
Vulkacit Mercapto MG/C (PHR)	2	2	2	2
ZnO (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	47	39	43	45
Tracción a rotura (MPa)	4,9	3,0	3,3	3,5
Elongación a rotura (%)	366	262	318	340
M200/M500	2,4	1,9	1,9	1,8

10

La Tabla 10 ilustra que la adición de negro de carbono no mejora las propiedades de tracción del material compuesto.

15 **Ejemplos 34-36.** Los ejemplos siguientes ilustran el efecto de un sistema de co-carga de negro de carbono y talco, así como un sistema de co-polímero del Ejemplo 2 (BIIR con alto contenido de isopreno) y del Ejemplo 3 (ionómero IIR con alto contenido de isopreno) sobre las propiedades físicas de un sistema de curado con azufre en comparación con las propiedades físicas de un análogo con carga de talco, curado con azufre. Los Ejemplos 34-36 fueron preparados mezclando el Ejemplo 2 y el Ejemplo 3 y la carga en un mini mezclador interno a 60°C y a una velocidad del rotor de 60 rpm, durante 1 minuto, seguido por la adición de la carga durante 1 minuto, seguido por la adición del aceite y del acelerador, se mezcló durante 4 minutos adicionales y, a continuación, se vertió. A continuación, los agentes de curado (azufre, ácido esteárico y óxido de zinc) fueron añadidos en un molino de dos rodillos de 25,4 cm x 50,8 cm, y a temperatura ambiente. Las formulaciones resultantes fueron curadas y las propiedades de tracción fueron determinadas, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

20

Tabla 11.

Ejemplo	29	34	35	36
Ejemplo 2 (PHR)		50	50	50
Ejemplo 3 (PHR)	100	50	50	50
Mistron CB (PHR)	60	50	40	30
Negro de carbono N660 (PHR)	-	10	20	30
Pentalyn A (PHR)	4	4	4	4
Sunpar (PHR)	7	7	7	7
Vulkacit ZBEC/C (PHR)	1	1	1	1
Vulkacit Mercapto MG/C (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO (PHR)	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico (PHR)	1	1	1	1
Azufre (PHR)	0,5	0,5	0,5	0,5
Dureza Shore A2 (puntos)	47	48	50	51
Tracción a rotura (MPa)	4,9	6,0	6,5	6,7
Elongación a rotura (%)	366	478	510	478
M200/M500	2,4	2,4	2,5	2,6
Permeabilidad (cm ² /atm.s)	1,9x10 ⁻⁸	2,1x10 ⁻⁸	2,0x10 ⁻⁸	2,5x10 ⁻⁸

5 La Tabla 11 ilustra la ventaja de un sistema de co-carga así como un sistema de co-polímero, en el que un polímero es un ionómero pre-formado (Ejemplos 34-36) en comparación con un compuesto con carga de talco (Ejemplo 29) o una combinación de talco y negro de carbono (Ejemplo 33) y un ionómero de polímero. Los Ejemplos 34-36 muestran mejoras significativas en la tracción a rotura y elongación a rotura, mientras que conservan los valores de permeabilidad de $\leq 2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{atm s}$.

REIVINDICACIONES

1. Nanocompuesto de polímero curado que comprende:
 - a. un ionómero de caucho de butilo que comprende unidades de repetición derivadas a partir de al menos un monómero de isoolefina, al menos el 3,5% en moles de las unidades de repetición derivadas a partir de al menos un monómero de multiolefina y al menos un nucleófilo basado en nitrógeno o fósforo; y
 - b. una carga con una alta relación de aspecto, intercalada con el ionómero de caucho de butilo, en el que las cargas con una alta relación de aspecto son aquellas que tienen una relación de aspecto de al menos 1:3.
2. Nanocompuesto según la reivindicación 1, en el que la isoolefina comprende isobuteno y la multiolefina comprende isopreno.
3. Nanocompuesto según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el nucleófilo basado en nitrógeno comprende N,N-dimetiletanolamina (DMEA) y en el que el nucleófilo basado en fósforo comprende trifenilfosfina (TPP).
4. Nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la carga comprende un nanoarcilla montmorillonita orgánicamente modificada, Mistron CBTM, Mistron VaporTM, Polyfil 80TM, o una combinación de los mismos.
5. Nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la carga está presente en una cantidad de 20 a 80 phr.
6. Nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el nanocompuesto tiene una permeabilidad de menos de o igual a $2,5 \times 10^{-8}$ cm²/atm.s.
7. Procedimiento de preparación de un nanocompuesto polimérico que comprende un ionómero de caucho de butilo, comprendiendo el procedimiento:
 - a. proporcionar un ionómero de caucho de butilo bromado que comprende unidades de repetición derivadas a partir de al menos un monómero de isoolefina, al menos el 3,5% de unidades de repetición derivadas a partir de al menos un monómero de multiolefina y al menos un nucleófilo basado en nitrógeno o fósforo;
 - b. añadir una carga con alta relación de aspecto, teniendo la carga una relación de aspecto de al menos 1:3;
 - c. mezclar el ionómero de caucho de butilo y la carga para formar un nanocompuesto no curado; y
 - e. curar el nanocompuesto.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la carga comprende una nanoarcilla montmorillonita orgánicamente modificada, Mistron CBTM, Mistron VaporTM, Polyfil 80TM o una combinación de los mismos.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en el que el nanocompuesto no curado comprende la carga intercalada con el ionómero de caucho de butilo.