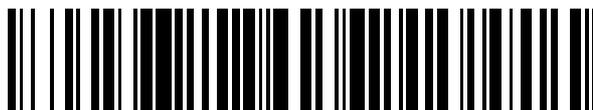


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 583**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

C01B 33/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05742316 .2**

96 Fecha de presentación: **28.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1730228**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **Nanocompuesto y método del mismo**

30 Prioridad:

29.03.2004 US 557412 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

12.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

12.12.2012

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**WANG, XIAORONG;
FOLTZ, VICTOR y
FUDEMOTO, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 392 583 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

Nanocompuesto y método del mismo.

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un nanocompuesto que comprende una arcilla y un mediador catiónico comprendido por una unidad hidrófoba y una unidad catiónica. El nanocompuesto es útil en la formulación de composiciones tales como caucho y productos para neumáticos con propiedades mejoradas y bien equilibradas que incluyen la permeabilidad a los gases, las propiedades de curado y/o las propiedades mecánicas, etc.

10 Desde el descubrimiento de nanocompuestos de nilón/arcilla exfoliados por Usuki et al. (J. Mater. Res. 1993, 8, 1174), ha habido cuantiosos esfuerzos dirigidos a la preparación de varios materiales compuestos de polímeros/materiales estratificados. Una morfología común de las dispersiones miscibles se conoce como intercalación y exfoliación, que mejora las propiedades poliméricas tal como las mecánicas, barrera/permeabilidad a los gases, la térmica, y la temperatura de distorsión. Sin embargo, para los polímeros, particularmente los polímeros no polares, los nanocompuestos bien exfoliados de polímeros/materiales estratificados son notoriamente difíciles de obtener.

15 La impermeabilidad a los gases es importante para muchos productos poliméricos, por ejemplo, caucho butílico. Sin embargo, los enlaces insaturados en el caucho butílico puede ser atacados por el ozono atmosférico. Estos ataques pueden, a lo largo del tiempo, llevar a degradación oxidativa que, posteriormente puede llevar a la división de la cadena. Como tal, ahí reside un continuo interés en disminuir la permeabilidad de los polímeros a los gases. Una técnica para disminuir la permeabilidad a los gases es usar materiales estratificados bien exfoliados como aditivo.

20 Sin embargo, la permeabilidad a los gases debe estar equilibrada frente a otras propiedades del polímero como el plató de la vulcanización, la dureza Shore A, la capacidad de curado, las propiedades amortiguadoras del caucho, el tiempo de curado, el módulo, y el esfuerzo-deformación, para lograr un comportamiento global superior. Por ejemplo, aunque disminuyen la permeabilidad a los gases, las organoarcillas derivadas de algunas sales amónicas orgánicas de baja temperatura de descomposición, pueden dañar o retrasar el proceso de curado del compuesto de caucho, especialmente, cuando se usa el curado con radicales libres, el curado con azufre, el curado con ZnO, etc.

25 Ventajosamente, la presente invención proporciona un nanocompuesto que es prácticamente útil en formular composiciones tal como cauchos y productos para neumáticos con propiedades mejoradas y bien equilibradas que incluyen la permeabilidad a los gases, las propiedades de curado, y/o las propiedades mecánicas, etc.

Sumario de la invención

30 La presente invención proporciona un producto para neumáticos que comprende un nanocompuesto que comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una arcilla; un mediador catiónico comprendido por una unidad hidrófoba y una unidad catiónica; y un polímero de cadena carbonada o un polímero de cadena heterogénea, en donde la arcilla está exfoliada o intercalada por el mediador catiónico y el polímero.

Breve descripción de los dibujos

35 En los dibujos adjuntos aquí:

La Fig. 1 muestra la dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de nanocompuestos que comprenden mica tratada con un mediador catiónico tal como un tensioactivo iónico líquido.

La Fig. 2 muestra la imagen en 2 dimensiones de la dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de nanocompuestos que comprenden mica tratada con un mediador catiónico tal como un tensioactivo iónico líquido.

40 La Fig. 3 muestra la dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de una nanocomposición de organoarcilla/caucho butílico.

La Fig. 4 muestra la imagen en 2 dimensiones de la dispersión de rayos X de ángulo pequeño de la nanocomposición de organoarcilla/caucho butílico.

45 Las Figuras 1-4 muestran modelos de dispersión de rayos X de ángulo pequeño medidos cuando la mica tratada con el tensioactivo iónico líquido y la nanocomposición de organoarcilla/caucho butílico de acuerdo con la presente invención se irradiaron con rayos X. La dispersión de rayos X de estas muestras se causó por la diferencia de las densidades electrónicas en las capas de arcilla, tensioactivos y/o moléculas de caucho butílico. Los modelos de dispersión se formaron por la interferencia de ondas secundarias que fueron emitidas desde las capas de arcilla, tensioactivos y/o moléculas de caucho butílico. El resultado de SAXS es esencialmente la intensidad de la transformada de Fourier de la densidad electrónica y refleja las microestructuras de la muestra. De acuerdo con la ley de Bragg, los parámetros estructurales de la muestra, tal como la distancia entre capas de arcilla, pueden ser calculados de las posiciones de pico e intensidades.

La Fig. 5 muestra el cambio de par como una función del tiempo de curado para una organoarcilla tratada con caucho en una realización.

La Fig. 6 muestra las difracciones de rayos X de ángulo amplio (XRD) de cuatro muestras en una realización de la invención. Las cuatro muestras son polvo de MAE, MAE tratado con caucho Exxpro, MAE tratado con caucho Exxpro modificado con trialilamina, y MAE tratado con caucho Exxpro modificado con tributilamina.

La Fig. 7 muestra dispersiones de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de tres muestras en una realización de la invención. Las tres muestras son MAE en polvo, MAE tratada con caucho Exxpro, MAE tratado con caucho Exxpro modificado con trialilamina, y MAE tratada con caucho Exxpro modificado con tributilamina.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

La presente invención proporciona un producto para neumáticos que comprenden un nanocompuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende (a) un mediador catiónico de una unidad hidrófoba y una unidad catiónica, y (b) una arcilla, (c) un polímero de cadena carbonada o de cadena heterogénea, en donde la arcilla está intercalada y/o exfoliada por un mediador catiónico y dicho polímero. Los nanocompuestos de la invención pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, los normalmente conocidos como organoarcillas.

La expresión “mediador catiónico” usada aquí describe una especie química capaz de mediar de forma eficaz, o compatibilizar, un polímero orgánico inmiscible y un material estratificado inorgánico tal como la arcilla, en un estado relativamente homogéneo sin separación de fase. Generalmente, el mediador facilita la intercalación del polímero orgánico entre las capas del material estratificado.

El mediador catiónico comprende al menos una unidad catiónica, que típicamente es también hidrófila, que puede enlazar con las capas de material estratificado inorgánico con una afinidad efectivamente superior que un orgánico, y típicamente también un material hidrófobo, como el caucho butílico. Mientras un mediador catiónico enlaza típicamente con un material estratificado inorgánico mediante interacción hidrófila o enlace iónico, puede también enlazar o unirse a un material orgánico a través de diversas fuerzas físicas y químicas tal como interacción hidrófoba, enlaces covalentes, interacción de superposición π - π , interacción de tipo cerradura-llave, enlaces de hidrógeno, y enlaces de coordinación, etc. En consecuencia, un mediador catiónico de la presente invención comprende, además de “al menos una unidad catiónica”, un unidad de enlace orgánica, por ejemplo, una cadena alquílica suficientemente larga, o un grupo polimérico unido de forma covalente, etc.

La unidad catiónica puede ser monoatómica o poliatómica y transporta una o más cargas elementales del protón, es decir, cargas positivas. Dependiendo de la estructura específica del mediador catiónico, tal como la presencia o ausencia de un sistema conjugado y si la unidad catiónica incluye el sistema conjugado, la carga o cargas positivas puede estar o localizadas o deslocalizadas. El mediador catiónico puede estar acompañado por especies negativamente cargadas para equilibrar su carga positiva y neutralizar la carga global del sistema. Aunque la especie negativamente cargada es típicamente independiente, por ejemplo, un contraión o unos contraiones, es también factible que la especie negativamente cargada sea parte del mediador catiónico, por lo que se forma una sal interna. En varias realizaciones, el contraión de los mediadores catiónicos pueden también ser los grupos negativamente cargados de las capas en el material estratificado, por ejemplo, después de que el mediador catiónico ha intercambiado un catión del material estratificado al intercalarlo entre las capas.

Contraiones ejemplares del mediador catiónico de la invención pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, aniones sencillos como Cl^- , Br^- , F^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , N^{3-} , As^{3-} , y similares; y los aniones poliatómicos como BF_4^- , PF_6^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CF_3SO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, OH^- , O_2^{2-} , N_3^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BO_3^{3-} , MnO_4^- , AsO_4^{3-} , SCN^- , CN^- , CNO^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO^- , BrO_2^- , BrO_3^- , BrO_4^- , IO^- , IO_2^- , IO_3^- , IO_4^- y similares.

Como se describirá completamente, el mediador catiónico ejemplar de la invención puede dividirse ampliamente en cuatro categorías representativas, como se muestra en la siguiente tabla.

45

Categorías de Mediador Catiónico

Categoría	Mediador Catiónico	
	Unidad Catiónica	Unidad Hidrófoba
I	Catión heterocíclico	Hidrocarburo $\text{C}_{\geq 4}$
II	Catión heterocíclico	Grupo Polimérico
III	Fórmula B-I-XIII de Onium	Hidrocarburo $\text{C}_{\geq 4}$
IV	Fórmula B-I-XIII de Onium	Grupo Polimérico

Los mediadores catiónicos de Categoría I pueden ser preparados por reacción de hidrocarburos halogenados $C_{\geq 4}$ tal como cloruro de octilo y cloruro de hexadecilo con precursores del catión heterocíclico como 1-metilimidazol y 1-bencilimidazol; los mediadores catiónicos de Categoría II pueden ser preparados por reacción de polímeros halogenados con precursores del catión heterocíclico como 1-metilimidazol y 1-bencilimidazol; los mediadores catiónicos de Categoría III pueden ser preparados por reacción de hidrocarburos halogenados $C_{\geq 4}$ tal como cloruro de octilo y cloruro de hexadecilo con precursores con capas concéntricas de Fórmula B-1-XIII (descrito aquí más adelante) como tributilamina o trialilamina; y los mediadores catiónicos de Categoría IV pueden ser preparados por reacción de un polímero halogenado con precursores Onium de Fórmula B-I-XIII tal como tributilamina o trialilamina. Típicamente, la preparación de estos mediadores catiónicos se lleva a elevada temperatura, tal como por encima de aproximadamente 40°C.

Nanocompuesto que incluye Mediador Catiónico de categoría I

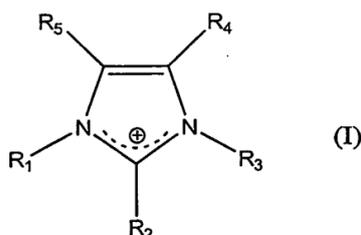
El nanocompuesto puede comprender (a) un mediador catiónico comprendido de un hidrocarburo $C_{\geq 4}$ como unidad hidrófoba y un catión heterocíclico como unidad catiónica, y (b) una arcilla, en donde la arcilla está intercalada y/o exfoliada por el mediador catiónico. Preferiblemente, la arcilla estará suficientemente exfoliada para proporcionar un separación media mayor que aproximadamente 0,1 nm entre las capas.

Cationes heterocíclicos ejemplares de la presente invención pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, imidazolio, 1-alquilimidazolio, 1,3-dialquilimidazolio, 1-arilalquilimidazolio, 1-arilalquil-3-alquilimidazolio, 1,3-diarilalquilimidazolio, benzimidazolio, imidazolinio, piridinio, piperidinio, pirazinio, piperazinio, pirrolio, pirrolidinio, pirazolio, diazolio, triazolio, piridazinio, tetrazolio, amidinio, guanidinio, oxazolio, oxadiazolio, oxatriazolio, tiazolio, tiadiazolio, tiazolol, pirazolidina cuaternaria, pirrolidonas cuaternarias, indolio, isoindolio, quinolinio, isoquinolinio, quinazolinio, quinoxalinio, derivados de los mismos, y mezclas de los mismos.

El símbolo $C_{\geq 4}$ indica "que contiene no menos de 4 átomos de carbono". Por ejemplo, el hidrocarburo $C_{\geq 4}$ de la presente invención puede ser cualquier grupo alquílico C_4 - C_{50} saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, de cadena lineal o ramificada, cíclico o acíclico.

Los grupos hidrocarbonados ejemplares $C_{\geq 4}$ en el mediador catiónico incluyen, pero sin limitarse a ellos, butilo, isobutilo, behenilo, palmitleilo, oleilo, linoleilo, linelenilo, erucilo, caprilo, sebo, n-pentilo, cualquier isopentilo, n-hexilo, cualquier isohexilo, n-heptilo, cualquier isoheptilo, n-octilo, cualquier isoocilo, n-nonilo, cualquier isononilo, n-decilo, cualquier isodecilo, n-undecilo, cualquier isooundecilo, n-dodecilo, o laurilo, cualquier isododecilo, n-tridecilo, cualquier isotridecilo, n-tetradecilo, miristilo, cualquier isotetradecilo, n-pentadecilo, cualquier isopentadecilo, n-hexadecilo o cetilo, palmitilo, cualquier isohexadecilo, n-heptadecilo, cualquier isoheptadecilo, n-octadecilo, estearilo, cualquier isoocadecilo, n-noadecilo, cualquier isononadecilo, n-eicosilo, cualquier isoeicosilo, n-henicosilo, cualquier isohenicosilo, n-docosilo, cualquier isodocosilo, n-tricosilo, cualquier isotricosilo, n-tetracosilo, cualquier isotetracosilo, n-pentacosilo, cualquier isopentacosilo, n-hexacosilo, cualquier isohexacosilo, n-heptacosilo, cualquier isoheptacosilo, n-octacosilo, cualquier isoocacosilo, n-nonacosilo, cualquier isononacosilo, n-triacontilo, cualquier isotriacontilo, n-hentriacontilo, cualquier isohentriacontilo, n-dotriacontilo, cualquier isodotriacontilo, n-tritriacontilo, cualquier isotritriacontilo, n-tetracontilo, cualquier isotetracontilo, n-pentatriacontilo, cualquier isopentatriacontilo, n-hexatriacontilo, cualquier isohexatriacontilo, n-heptatriacontilo, cualquier isoheptatriacontilo, n-octatriacontilo, cualquier isooctriacontilo, n-nonatriacontilo, cualquier isononatriacontilo, n-tetracontilo, cualquier isotetracontilo, n-hentetracontilo, cualquier isohentetracontilo, n-dotetracontilo, cualquier isodotetracontilo, n-tritetracontilo, cualquier isotritetracontilo, n-tetratetracontilo, cualquier isotetratetracontilo, n-pentatetracontilo, cualquier isopentatetracontilo, n-hexatetracontilo, cualquier isohexatetracontilo, n-heptatetracontilo, cualquier isoheptatetracontilo, n-octatetracontilo, cualquier isoocetatracontilo, n-nonatetracontilo, cualquier isononatetracontilo, n-pentacontilo, isopentacontilo, y mezclas de los mismos.

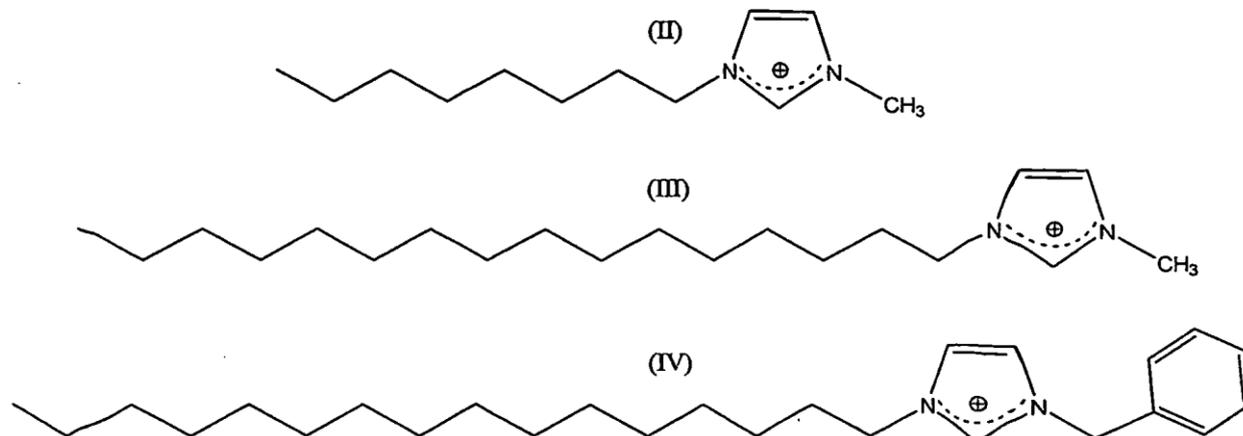
En una realización específica, el catión heterocíclico comprende un imidazolio. Por ejemplo, un mediador catiónico de Categoría I puede tener la fórmula (I) que se muestra a continuación:



en la que al menos uno de entre R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden ser el grupo hidrocarbonado de $C_{\geq 4}$ que se ha definido anteriormente o, si no todos los R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son el grupo hidrocarbonado $C_{\geq 4}$ que se ha definido anteriormente entonces hasta cuatro de los R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden, independientemente de unos y de otros, ser seleccionados de hidrógeno, metilo, etilo, vinilo, alilo, propilo, ispropilo, o un grupo que contiene arilo o que contiene hetarilo. Según se utiliza aquí, se pretende que los términos "arilo" y "hetarilo" abarquen hidrocarburos aromáticos

- monocíclicos o policíclicos y grupos heterocíclicos. Ejemplos de grupos aralquilo y alquilaralquilo incluyen, pero sin limitarse a ellos, bencilo, bencihidrido, tolimetilo, tritilo, cinamilo, fenetilo, estirilo, fenilbutilo, neofilo, y similares. Ejemplos de grupos arilo y alquilarilo incluyen, pero sin limitarse a ellos, fenilo, bifenilo, tolilo, xililo, mesitilo, cumenilo, di(t-butil)fenilo, antrilo, indenilo, naftilo, y similares. Grupos haloarilo y haloaralquilo son grupos arilo y aralquilo que tienen sustituciones con uno o más grupos halo. Ejemplos de esos grupos incluyen, pero sin limitarse a ellos, halobencilo (por ejemplo, fluorobencilo, clorobencilo, bromobencilo, o yodobencilo, sustituidos en las posiciones orto, meta o para), dihalobencilo, trihalobencilo, tetrahalobencilo, pentahalobencilo, halofenilo (por ejemplo, fluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo o yodofenilo, sustituidos en las posiciones orto, meta o para), dihalofenilo, trihalofenilo, tetrahalofenilo y pentahalofenilo y mezclas de los mismos.
- Ejemplos específicos de otros grupos que contienen arilo o que contienen hetarilo son los grupos fenoxi, toliloxi, xililoxi, mesitiloxi, y cumeniloxi; bifenilo, anilino, toluidino, tosilo, alil-bencilo, o alil-fenilo, furilo, piridilo, 2-piridilo (piridin-2-ilo), indol-1-ilo, clorometil-bencilo o clorometil-fenilo, trifluorometil-bencilo o trifluorometil-fenilo, hidroxibencilo o hidroxifenilo, metoxi-bencilo o metoxifenilo, etoxi-bencilo o etoxifenilo, metoxietoxi-bencilo o metoxietoxifenilo, aliloxi-bencilo o aliloxifenilo, fenoxi-bencilo o fenoxifenilo, acetoxi-bencilo o acetoxifenilo, benzoiloxi-bencilo o benzoiloxifenilo, metiltio-bencilo o metiltiofenilo, feniltio-bencilo o feniltiofenilo, tolitio-bencilo o tolitiofenilo, metilamino-bencilo o metilaminofenilo, dimetilamino-bencilo o dimetilaminofenilo, etilamino-bencilo o etilaminofenilo, dietilamino-bencilo o dietilaminofenilo, acetilamino-bencilo o acetilaminofenilo, carboxi-bencilo o carboxifenilo, metoxicarbonil-bencilo o metoxicarbonilfenilo, etoxicarbonil-bencilo o etoxicarbonilfenilo, fenoxicarbonil-bencilo o fenoxicarbonilfenilo, clorofenoxicarbonil-bencilo o clorofenoxicarbonilfenilo, N-ciclohexilcarbamoiloxi-bencilo o N-ciclohexilcarbamoiloxifenilo, aliloxicarbamoil-bencilo o aliloxicarbamoilfenilo, carbamoil-bencilo o carbamoilfenilo, N-metilcarbamoil-bencilo o N-metilcarbamoilfenilo, N,N-dipropilcarbamoil-bencilo o N,N-dipropilcarbamoilfenilo, N-fenilcarbamoil-bencilo o N-fenilcarbamoilfenilo, nitro-bencilo o nitrofenilo, ciano-bencilo o cianofenilo, sulfo-bencilo o sulfofenilo, sulfonato-bencilo o sulfonatofenilo, fosfona-bencilo o fosfonafenilo, fosfonato-bencilo o fosfonatofenilo, y morfolino-bencilo o morfolinofenilo y mezclas de los mismos.
- En un mediador catiónico ejemplar de la Fórmula (I), R_2 , R_4 y R_5 pueden ser, todos, H, y al menos uno de entre R_1 y R_3 es un grupo hidrocarbonado $C \geq 4$ como se ha definido anteriormente.

En realizaciones específicas, el mediador catiónico de Categoría I se selecciona de entre uno de los siguientes con un haluro tal como cloruro como su contraión.



30 Nanocompuesto que incluye Mediador Catiónico de Categoría II

La presente invención proporciona un nanocompuesto que comprende (a) un mediador catiónico constituido por un grupo polimérico como unidad hidrófoba y un catión heterocíclico como unidad catiónica, y (b) una arcilla, en donde la arcilla está intercalada y/o exfoliada mediante el mediador catiónico. El catión heterocíclico de Categoría II puede ser seleccionado de los descritos bajo Categoría I.

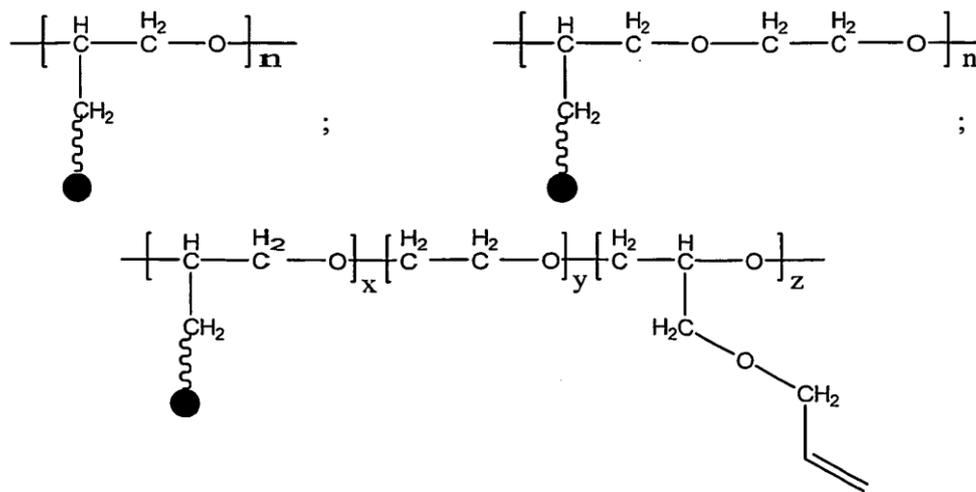
- La unidad hidrófoba, por ejemplo, puede comprender cualquiera de los polímeros iónicos o tensioactivos poliméricos normalmente usados. Sin embargo, los grupos poliméricos preferidos incluyen polímeros que pueden intercalarse entre capas de arcilla más eficazmente con la ayuda del mediador catiónico que sin la ayuda del mediador catiónico. Convenientemente definidos por su estructura de la cadena principal, el grupo polimérico puede tener una cadena principal (es decir, cadena carbonada) de tipo polivinilo saturada o insaturada, tal como policloropreno, polietileno, caucho de isobuteno-isopreno (caucho butílico, IIR), caucho butílico halogenado (HIIR) como CIIR y BrIIR, caucho de neopreno, caucho nitrílico (NBR), 1,2-polibutadieno, polialeno, polibutadieno (caucho butadieno, BR), poliisobutileno (PIB), poliisopreno, 3,4-poliisopreno, poli(acrilato de metilo), poli(metilvinilcetona), elastómero de etileno-propileno, poliestireno (PS), poli(acrilamida), poli(acrilamidaoxima), polipropileno (PP), caucho de estireno-

butadieno (SBR), poli(metacrilato de metilo), terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno), poli(vinilpiridina), poli(vinilpirrolidona), poli(anhídrido acrílico), poli(acrilonitrilo), elastómeros Exxpro® (copolímero bromado de isobutileno y p-metilestireno, Exxon Chemical, TX, EE.UU.), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), y similares.

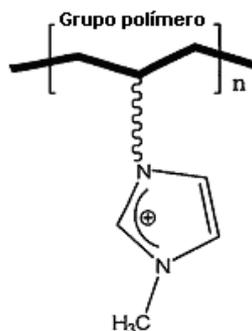
5 El grupo polimérico puede poseer también uno o más grupos funcionales como carbonilo, o un elemento no carbono como N, S u O, etc. (es decir, polímero de cadena heterogénea). Los polímeros ejemplares de cadena heterogénea incluyen, pero sin limitarse a ellos, poliéter como poli(oxietileno), poliformaldehído, poli(óxido de fenileno) o poli(acetaldehído); poliacroleína, polisulfuro, polisulfona, poli(polisulfuro de alquileo), poliéster, policarbonato, éster polifosfato, poliamida, poliurea, poliuretano, polímero heterocíclico, polihidrazidas, poliimida, resina de melamina-formaldehído (MF), polisacáridos, resina de fenol-formaldehído (PF), y polianhídrido, etc. En una realización específica, el grupo polimérico tiene una cadena principal de poliéter tal como poli(oxietileno), poliformaldehído, poli(óxido de fenileno), o poli(acetaldehído), etc.

15 El grupo polimérico puede ser lineal, ramificado, en forma de red, peine, estrella, escalera, dendrímeros, etc. El grupo polimérico puede también ser un copolímero tal como un copolímero de bloque, un copolímero de injerto, un copolímero estadístico, un copolímero aleatorio, un copolímero periódico, o un copolímero alternante, etc. De forma similar, los terpolímeros, los tetrapolímeros pueden comprender el grupo polimérico. En una realización específica, el grupo polimérico comprende un poliéter, un caucho butílico, o un copolímero de isobutileno y p-metilestireno.

20 La unidad catiónica puede enlazarse al grupo polimérico en una posición terminal o no terminal de su cadena principal. "Enlazado", generalmente, significa que A y B pueden estar directamente unidos como A-B, o mediante puentes de metileno, etileno, etc., como A-CH₂-B ó A-CH₂-CH₂-B, etc. Para ilustración, un poliéter puede tener una de las fórmulas mostradas a continuación, en las que n, x, y y z son números enteros; y el círculo sombreado representa un catión heterocíclico como el alquilimidazolio:

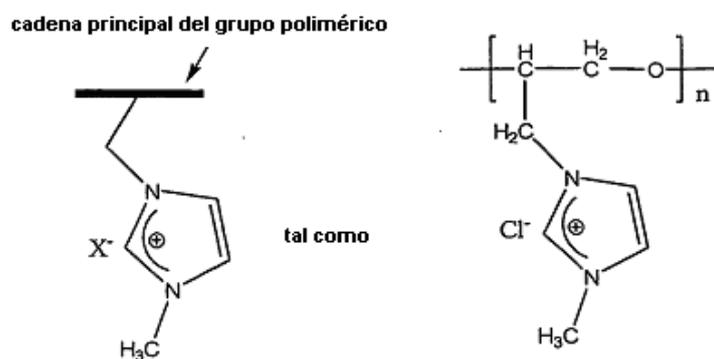


25 En una realización específica, el grupo polimérico comprende un poliéter y la unidad catiónica comprende un derivado imidazolio como 1-alquil-(C₁-C₆)imidazolio ó 1-alquil-(C₁-C₆)-3-alquil-(C₁-C₆)imidazolio en el que la referencia C₁-C₆ significa grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, tal como 1-metilimidazolio que tiene con la fórmula especificada a continuación con un haluro como cloruro como contraión.



30 La cadena principal del grupo polimérico y la unidad catiónica pueden estar, opcionalmente, conectadas mediante un grupo enlazador. Un extremo del grupo enlazador puede conectarse a cualquier posición en la cadena principal del grupo polimérico, mientras el otro extremo puede conectarse a cualquier posición en la unidad catiónica. Grupos

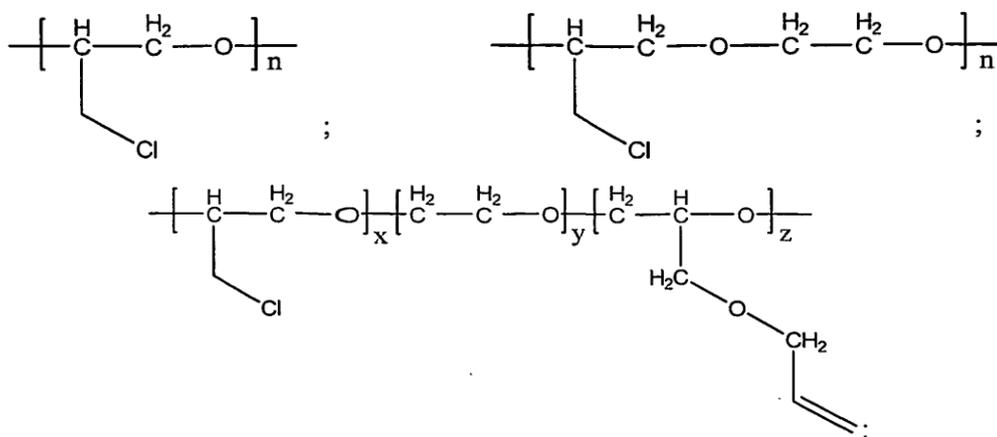
- 5 enlazadores ejemplares incluyen, pero sin limitarse a ellos, grupos alquileo(C₁-C₆) lineales o ramificados y grupos oxialquileo(C₁-C₆) lineales o ramificados, etc. La estereoquímica, debido a la unidad o unidades catiónicas colgantes, puede ser isotáctica, sindiotáctica o atáctica. Sin embargo, debería entenderse que a veces el grupo enlazador completo o parcial puede ser nombrado como parte de la unidad catiónica, y a veces parte de la unidad catiónica puede ser nombrada como grupo enlazador o parte del grupo enlazador. Ambos de estos casos están dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, la unidad catiónica colgante de la siguiente estructura puede ser descrita como 1-metilimidazolio con un enlazador metileno, o como 1,3-dimetilimidazolio sin ningún grupo enlazador (es decir, mediante enlace directo).

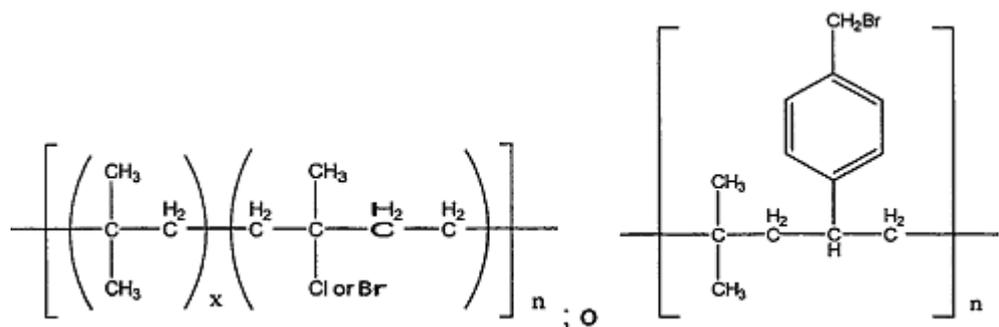


- 10 El mediador catiónico puede ser preparado a partir de cualesquiera monómeros apropiados que comprenden la unidad catiónica o los precursores de la unidad catiónica mediante una reacción de polimerización convencional tal como una polimerización de reacción en etapas o policondensación, polimerización catiónica, polimerización aniónica, polimerización coordinativa compleja, o polimerización de cadena con radicales libres. Tomando los poliéteres como un ejemplo específico, pueden ser producidos a partir de monómeros como óxido de etileno a través
- 15 de polimerización con apertura de anillo en presencia de catalizador ácido o base, o a partir de compuestos carbonilo tales como aldehídos y cetonas apropiados a través de polimerización de cadena.

Alternativamente, el mediador catiónico puede ser preparado a partir de un polímero intermedio modificando el polímero intermedio con reactivos químicos apropiados que introducen al menos una unidad catiónica en la estructura.

- 20 El mediador catiónico puede ser preparado a partir de un polímero halogenado. Polímeros halogenados ejemplares incluyen, pero sin limitarse a ellos, caucho butílico bromado, caucho butílico clorado, sustancia bromada de copolímero isobutileno-parametilestireno, caucho de cloropreno o caucho de hidrina. La introducción de grupos halo en los polímeros adecuados puede lograrse mediante cualquier reacción de halogenación apropiada tal como las reacciones de cloración y de bromación. Polímeros halogenados ejemplares, en donde n, x, y, y z son todos ellos
- 25 números enteros incluyen:

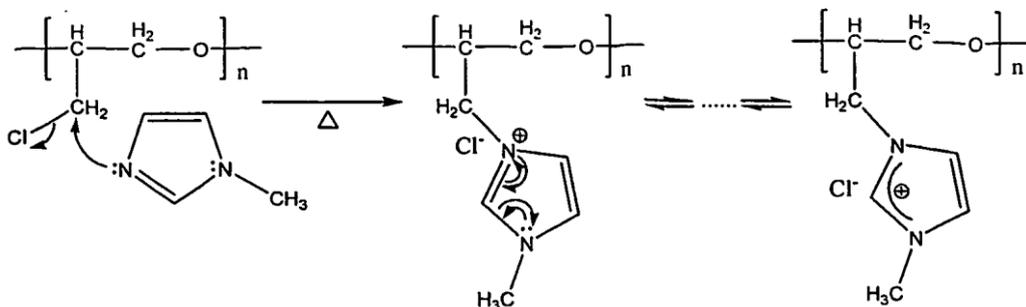




Además, los grupos halo como Cl y Br pueden transformarse, directa o indirectamente, en unidades catiónicas. Alternativamente, puede usarse un polímero que contenga ya halógeno para reaccionar con reactivos precursores de la unidad catiónica adecuados en condiciones apropiadas para producir el polímero iónico de la presente invención. Reactivos precursores ejemplares incluyen, pero sin limitarse a ellos, 1-metilimidazol, 1-benzolimidazol, y mezclas de los mismos. Más particularmente, el mediador catiónico puede ser preparado por reacción del polímero halogenado con 1-alkil(C₁-C₆)imidazol tal como 1-metilimidazol.

En una realización ejemplar, un producto poliéter con un catión o cationes colgantes 1-metilimidazolio es producido por condensación de un polímero halogenado como poliepiclorhidrina con 1-metilimidazol a elevada temperatura, preferiblemente por encima de los 50°C, más preferiblemente por encima de los 70°C, y lo más preferiblemente por encima de los 80°C.

Debido a la accesibilidad del grupo cloro de la poliepiclorhidrina al 1-metilimidazol, no necesariamente todos los grupos cloro se transforman en 1-metilimidazolio. Preferiblemente, la transformación es de al menos el 30%, más preferiblemente el menos del 50% y, lo más preferiblemente, de al menos el 80%. Sin estar limitado por la teoría, se cree que la reacción tiene lugar mediante un mecanismo como el que se ilustra a continuación.



En la preparación de alguno de los mediadores catiónicos bajo las Categorías I y II, algunos reactivos pueden ser usados como precursores de catión heterocíclico. Ejemplos de tales precursores incluyen, pero sin limitarse a ellos, imidazol, 1-metilimidazol, 1-bencilimidazol, derivados de los mismos, y mezclas de los mismos. Ventajosamente, varios de estos son disolventes verdes que no perjudican el medioambiente.

En una realización, el mediador catiónico de Categoría I puede ser preparado por reacción de un haluro de hidrocarbonilo de C_{≥4} con 1-metilimidazol o 1-bencilimidazol. Haluro hidrocarbonilo C_{≥4} adecuado para este propósito puede ser el cloruro de octilo o el cloruro de hexadecilo o mezclas de los mismos.

Por ejemplo, los mediadores catiónicos de fórmulas (II) pueden ser formados mezclando cloruro de octilo o cloruro de hexadecilo con 1-metilimidazol a elevadas temperaturas, tal como entre aproximadamente 23°C y aproximadamente 500°C, preferiblemente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 180°C, más preferiblemente entre aproximadamente 75°C y aproximadamente 100°C. Un beneficio significativo es, por tanto, la reducción, si no la eliminación, de las peligrosas emisiones de los COV. Por consiguiente, algunos de los mediadores catiónicos descritos aquí pueden usarse como un tensoactivo de uso general, además de como agente exfoliante de arcillas.

Los mediadores catiónicos pueden usarse para exfoliar un material estratificado y formar productos útiles tales como un nanocompuesto, una organoarcilla o una arcilla exfoliada. La relación entre arcilla y mediador catiónico puede ser en peso desde 30:70 a 70:30, preferiblemente desde 40:60 a 60:40. Al menos 30% (en peso), preferiblemente al menos 60% (en peso) de la arcilla es exfoliada por el mediador catiónico. Preferiblemente, la arcilla exfoliada tendrá un separación media entre las capas mayor que aproximadamente 0,1 nm, preferiblemente mayor que 1,0 nm y, lo más preferiblemente, mayor que aproximadamente 3,0 nm.

“Material estratificado” significa un material inorgánico que está en la forma de una pluralidad de capas o placas vinculadas adyacentes. Materiales estratificados son aquellos que pueden dar, al menos a uno de los mediadores catiónicos, acceso a sus espacios entre capas a través de intercambiar, parcial o completamente, cationes con los mediadores catiónicos, un proceso denominado intercalación. En muchos casos, el material estratificado es arcilla, que comprende típicamente una fase orgánica que tiene materiales estratificados en placas u otras formas con una relación de aspecto significativamente alta. La relación de aspecto se define como la relación entre la dimensión más larga y la más pequeña de las partículas de arcilla.

Arcillas ejemplares incluyen, pero sin limitarse a ellas, mica sintética, esmectitas como montmorillonita (Bentonita), montmorillonita sódica, montmorillonita magnésica, montmorillonita cálcica, beidellita, nontronita, hectorita, hectorita sódica, saponita, saponita sintética, y sauconita; pirofillita; glauconitas; versiculitas; poligorskinas; sepiolitas; alofanas, imogolitas, talco; mica; fluoro-mica; illitas; glauconita; filosilicatos; volkonskoita; sobockita; estevensita; esvinfordita; magadiita; keniaita; caolinita; dicquita; nacrita; anauxita; ledikita; montronita; silicato; haloisita; metahaloisita; sericita; alofana; arcillas serpentina; crisotilo; antigorita; atapulgita; sepiolita; paligorskita; arcilla de Hibushi; arcilla gairome; hisingerita; clorita; y mezclas de las mismas.

El método de exfoliar una arcilla comprende mezclar en el interior de la arcilla una cantidad suficiente de mediador catiónico como se ha ilustrado anteriormente.

Las arcillas típicas tienen una estructura estratificada con una separación de aproximadamente 0,1 nm entre cada capa y cationes como K^+ y Na^+ en la superficie de cada capa. Los cationes se unen mediante una interacción iónica con la superficie negativamente cargada de las capas de arcilla, y crear una carga neutra neta entre las capas de arcilla.

En el procedimiento de exfoliación, opcionalmente, una arcilla puede ser primero hinchada colocándola en agua. El hinchamiento tiene lugar porque los cationes de la arcilla se solubilizan en el agua, dejando capas de arcilla adyacentes cargadas negativamente. Las capas de arcilla adyacentes se repelen por sus similares cargas negativas, dando como resultado separaciones entre las capas. Entonces, a la arcilla hinchada se le puede añadir un mediador catiónico para formar una organoarcilla o un nanocompuesto. Alternativamente, antes de añadir el mediador catiónico, la arcilla puede ser exfoliada previamente con un tensioactivo catiónico como una sal amónica. En algunas realizaciones, si se usa un líquido iónico, la arcilla puede mezclarse directamente con el mediador catiónico. El mediador catiónico es atraído por la superficie cargada negativamente de la arcilla, manteniendo estable el estado de hinchamiento y formando separaciones de aproximadamente 5-10 nm entre las capas.

Un polímero no polar adicional, como caucho, puede separar adicionalmente las capas de la arcilla, debido a que el polímero añadido y el mediador catiónico pueden atraer entre sí, por ejemplo, en sus partes hidrófobas, y el polímero añadido penetrará también entre las capas de arcilla. El gran tamaño de la molécula del mediador catiónico y/o del polímero añadido puede contrarrestar cualquier interacción de Van der Waals remanente entre las capas de arcilla, y la arcilla puede ser exfoliada de forma completa, es decir, separada en capas discretas.

La presente invención proporciona una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende (a) un mediador catiónico comprendido por una unidad hidrófoba y una unidad catiónica, (b) una arcilla, y (c) un polímero de cadena carbonada o de cadena heterogénea, en la que dicha arcilla es exfoliada o intercalada por dicho mediador catiónico y dicho polímero.

No hay una limitación específica sobre los polímeros adecuados. Sin embargo, los polímeros preferidos son aquellos que pueden intercalarse entre las capas de arcilla más eficazmente con la ayuda del mediador catiónico que sin la ayuda del mediador catiónico como se ha demostrado anteriormente. El polímero puede tener una cadena principal saturada o insaturada de tipo polivinilo (es decir, cadena carbonada), como policloropreno, polietileno, caucho de isobuteno-isopreno (caucho butílico, IIR), caucho butílico halogenado (HIIR) como CIIR y BrIIR, caucho de neopreno, caucho nitrílico (NBR), 1,2-polibutadieno, polialeno, polibutadieno (caucho de butadieno, BR), poliisobutileno (PIB), poliisopreno, 3,4-poliisopreno, poli(acrilato de metilo), poli(metilvinilcetona), elastómero de etileno-propileno, poliestireno (PS), poliacrilamida, poli(oxima-acrilamida), polipropileno (PP), caucho de estireno-butadieno (SBR), poli(metacrilato de metilo), terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno), poli(vinilpiridina), poli(vinilpirrolidona), poli(anhídrido acrílico), poli(acrilonitrilo), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero de estireno-acetato de vinilo (EVA), y similares. En una realización, el nanocompuesto comprende entre aproximadamente 3% y aproximadamente 70% en peso basado en el peso total de la formulación de caucho. La fabricación del neumático es una aplicación que puede beneficiarse de las composiciones.

El polímero puede poseer también una cadena principal con uno o más grupos funcionales como carbonilo, o un elemento no carbono como N, S u O, etc. (es decir, polímero de cadena heterogénea). Los polímeros de cadena heterogénea ejemplares incluyen, pero sin limitarse a ellos, poliéter como poli(oxietileno), poliformaldehído, poli(óxido de fenileno) o poliactaldehído; poliácroleína, polisulfuro, polisulfona, poli(alquileo-polisulfuro), poliéster, policarbonato, poli(ésterfosfato), poliamida, poliurea, poliuretano, polímero heterocíclico, polihidrazidas, poliimida, resina de melamina-formaldehído (MF), polisacáridos, resina de fenol-formaldehído (PF) y polianhidrido, etc. El grupo polimérico puede también ser un polímero inorgánico o inorgánico/orgánico tal como polisiloxano, polisilano, polímero carborano, y polímero organometálico, etc.

Una organoarcilla (nanocompuesto) puede ser dispersada en un caucho tal como caucho butílico. El caucho así formulado tiene menor permeabilidad a los gases sin causar un efecto negativo sobre las propiedades de curado asociadas con los sistemas tradicionales de arcilla/tensioactivo. Opcionalmente, antes de dispersar la organoarcilla en el caucho, la organoarcilla puede ser lavada y secada. Preferiblemente, la organoarcilla se lava con un alcohol como, pero sin limitarse a él, isopropanol, agua o mezclas de los mismos.

En una formulación de caucho, pueden añadirse opcionalmente estabilizantes adicionales, antioxidantes cargas convencionales, ayudantes de proceso, acelerantes, extendedores, agentes de curado, agentes reforzantes, resinas reforzantes, pigmentos, aromas, y similares. Ejemplos específicos de antioxidantes y estabilizantes útiles incluyen 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, di-butil-di-tiocarbamato de níquel, tris(nonilfenil)fosfito, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y similares. Cargas y pigmentos ejemplares incluyen sílice, negro de carbono, dióxido de titanio, óxido de hierro y similares. Materiales reforzantes adecuados son productos inorgánicos u orgánicos de alto peso molecular. Ejemplos incluyen fibras de vidrio, asbestos, fibras de boro, fibras de carbono y de grafito, triquitas, fibras de cuarzo y sílice, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras orgánicas naturales y fibras orgánicas sintéticas.

Como una ventaja ejemplar de la presente invención, las buenas propiedades de curado y de baja permeabilidad a los gases pueden lograrse ambas en algunas formulaciones de caucho. Cauchos ejemplares adecuados para la presente invención incluyen, pero sin limitarse a ellos, caucho butílico, BR, Hcis-BR, SBR, NR, etc. Como se usa aquí, la composición de caucho butílico puede incluir isobutileno, caucho halobutílico, y copolímeros de isobutileno y uno o más monómeros adicionales, como isopreno, estireno, butadieno, y mezclas de los mismos. La resistencia a la tracción, permeabilidad a los gases y propiedades de curado que incluyen capacidad de curado y tiempo de curado, etc., han sido mejoradas en varios compuestos de caucho usando el nanocompuesto de la presente invención. La composición de caucho butílico es útil en la formación de forros internos para neumáticos de automóviles y en aplicaciones que requieren buenas características de amortiguación, como las bancadas de motores. Otros usos del caucho butílico incluyen el uso en colchones de aire, muelles neumáticos, fuelles de aire, bolsas del acumulador, cámaras para curar el neumático, mangueras de servicio de alta temperatura, y cintas transportadoras para manipular materiales en caliente.

El nanocompuesto puede ser incorporado en el caucho butílico mediante cualquier método conocido por un artesano especializado, por ejemplo, un método húmedo/disolvente o un método de mezclado en seco en condiciones de mezclado poco severas. Tales condiciones de mezclado poco severas son similares a las que se usan normalmente en el mezclado del caucho butílico. El mezclado puede ser realizado, por ejemplo, usando un dispositivo de mezclado integral tal como un mezclador Brabender, una extrusora de doble tornillo o una amasadora, a una velocidad de mezclado de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 200 rpm, a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 250°C durante un período de aproximadamente 3-30 minutos. Las condiciones de mezclado incluyen, por ejemplo, mezclar en un mezclador Brabender a aproximadamente 60 rpm a una temperatura de aproximadamente 70°C durante aproximadamente tres minutos. Naturalmente, la organoarcilla puede ser añadida de acuerdo con cualquier otro método conocido por un artesano especializado. Se prefiere que entre aproximadamente 1 y aproximadamente 70%, más preferiblemente, entre aproximadamente 3 y aproximadamente 40% en peso de organoarcilla o nanocompuesto sea incorporado en el caucho butílico. Preferiblemente, que la arcilla en el producto final sea al menos aproximadamente 50% exfoliada, más preferiblemente al menos aproximadamente 70% exfoliada.

Ejemplos

Ejemplo 1: Mediador Catiónico de Fórmula (II), un Tensioactivo Líquido

654 g de 1-clorooctano (Aldrich) y 360 g de 1-metilimidazol (Aldrich) se añadieron en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 2000 ml. Se instaló una columna de reflujo/enfriamiento en la boca de la derecha. Se instaló un termómetro en la boca de la izquierda. En la boca del centro se conectó un tubo de purga de nitrógeno que distribuyó el gas nitrógeno por debajo de la fase líquida. Los reaccionantes se mezclaron con agitación enérgica usando agitación magnética a una temperatura entre 75 y 80°C. Después de 8 horas, la solución en el matraz cambió a una mezcla lechosa. Después de dos días, la mezcla en el matraz se volvió de nuevo homogénea. La reacción continuó durante tres días. Después, el producto se lavó cinco veces con acetato de etilo y tres veces con tolueno. Más tarde, se secó en vacío durante tres días.

Ejemplo 2: Mediador Catiónico de Fórmula (III), un Tensioactivo Líquido

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con menores cargas. 868 g de 1-clorohexadecano (Aldrich) y 570 g de 1-metilimidazol (Aldrich) se añadieron a un matraz de fondo redondo de tres bocas de 2000 ml. La temperatura de reacción se ajustó entre 95 y 100°C. Después de cuatro horas, la solución lechosa se transformó en una solución homogénea. La reacción se continuó durante tres días. El tratamiento posterior fue el mismo del Ejemplo 1.

Ejemplo 3: Organo-mica

60 g del producto del Ejemplo 1, 40 g de ME-100 (Coop. Chemicals, Tokio, Japón), y 800 g de agua desionizada se mezclaron juntos y se agitaron durante aproximadamente 16 horas. La mica tratada con compuestos orgánicos se recogió por filtración en vacío. La mica tratada se lavó además tres veces con isopropanol, y después se secó en

vacío. La arcilla contenía 28,77% de materia orgánica (es decir, tensioactivo), medido por análisis termogravimétrico (TGA). El TGA se realizó en un equipo fabricado por TA Instruments y Perkin Elmer, entre otros.

Ejemplo 4: Organo-mica

5 80 g del producto del Ejemplo 2, 40 g de ME-100 (Coop. Chemicals), y 800 g de agua desionizada se mezclaron juntos y se agitaron durante aproximadamente 16 horas. La mica tratada con compuestos orgánicos se recogió por filtración en vacío. La mica tratada se lavó además tres veces con isopropanol, y después se secó en vacío. La TGA se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 3, y el resultado mostró que la arcilla contenía 31,71% de materia orgánica (es decir, tensioactivo).

10 Los productos se comprobaron usando dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS). La Fig. 1 y la Fig. 2 muestran el resultado de la SAXS de la mica tratada con tensioactivo líquido iónico de fórmula (III). Basado en el perfil de la intensidad de la dispersión entre $2\theta = 1,0$ y $2\theta = 10,0$ de ángulos de dispersión, particularmente el pico con $2\theta = 2,2$, y los picos de triplete con $2\theta = 4,2$, el cálculo indica que la mica ha sido intercalada por el tensioactivo líquido iónico, y las distancias entre las capas de mica están aproximadamente en el intervalo de 30-40 Å.

Ejemplos 5-11: Ensayo con caucho bromobutílico

15 Siete compuestos de caucho de bromobutilo se prepararon de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 1 y en la Tabla 2. El caucho de bromo butilo está comercialmente disponible como XG124 Bromobutyl, BIIR, de Bayer. En cada ejemplo, una mezcla de los ingredientes se amasó por el método listado en la Tabla 3. Las características físicas de las composiciones de los Ejemplos 5-11 se muestran en la Tabla 4. Los ensayos de las características de curado de los compuestos de caucho, aunque sin limitarse a las mismas, siguen las directrices de la ASTM D 2084.

20 Para medir las características de curado de los compuestos de caucho se usó un reómetro de matriz móvil (MDR 2000) de Monsanto. La capacidad de curado ($S_{max} - S_{min}$) se define como la diferencia entre el par máximo y el par mínimo. El tiempo de curado de 90% a 165°C se define como el tiempo requerido para lograr 90% de capacidad de curado. La medida de la permeabilidad a los gases se realizó usando hojas de 1 mm de espesor de acuerdo con la ASTM D 1434. El índice de permeabilidad a los gases se calculó de acuerdo con la fórmula:

25
$$GPI = \frac{P_c}{P_p}$$
 donde P_c = permeabilidad del nanocompuesto y P_p = la permeabilidad del polímero. La Dureza

Shore A a 23°C, definida como resistencia relativa de la superficie de caucho a pequeñas deformaciones, se midió usando un Durómetro según la ASTM D 2240.

30

Tabla 1

	Organoarcilla usada	Cantidad de organoarcilla (g)	Cantidad de tensioactivo líquido iónico en organoarcilla (g)	cantidad de caucho bromobutílico (g)
Ejemplo 5	Ejemplo 3	11,14	2,89	43,86
Ejemplo 6	Ejemplo 3	18,56	4,81	36,44
Ejemplo 7	Ejemplo 4	12,5	4,25	42,49
Ejemplo 8	Ejemplo 4	20,85	7,1	34,15
Ejemplo 9 (Control 1)	ME-100	8,25	0	46,75
Ejemplo 10 (Control 2)	ME-100	13,75	0	41,25
Ejemplo 11 (Control 3)	No	0	0	55

Tabla 2. Formulación final del lote (para los Ejemplos 5 a 11, expresado en partes)

Ácido esteárico	0,50
Azufre	0,60
Óxido de cinc	0,45
Altax-MBTS (Acelerante)	0,75

Tabla 3. Condiciones de mezclado

Mezclador: Brabender 60 g Velocidad de agitación: 60 rpm

Etapa de la mezcla madre

	Temperatura inicial	70°C
5	0 min	cargar polímeros
	0,5 min	cargar aceite y Negro de Carbono
	3,0 min	gota

Etapa del lote final

	Temperatura inicial	70°C
10	0 min	cargar patrón maestro
	2 min	cargar agente de curado y acelerantes
	2,5 min	gota

Tabla 4. Propiedades físicas de los cauchos de bromobutilo del ensayo

	HSA ¹	GPI	CC ²	CT ³	M&S ⁴	STREM ⁵	STRAM ⁶
Ejemplo 5	35		2,865	13,87			
Ejemplo 6	38		2,987	16,43			
Ejemplo 7	50	50,2	2,846	9,22	105	63,9027	844
Ejemplo 8	53	60	3,445	13,48			
Ejemplo 9 (Control 1)	40	86,3	2,811	13,01	18,9	26,2219	772
Ejemplo 10 (Control 2)	42	66,4	3,161	16,74			
Ejemplo 11 (Control 3)	33	100	2,237	8,69	14	22,7772	812

Nota:
 1: HSA significa Dureza Shore A a 23°C
 2: CC significa Capacidad de Curado ($S_{max}-S_{min}$) (kg-cm)
 3: CT significa Tiempo de Curado 90% a 165°C (min.)
 4: M&S significa modulo a 23°C y deformación del 35%.
 5: STREM significa esfuerzo máximo (en kg/cm²).
 6: STRAM significa deformación máxima (en %).

15 La adición de arcilla exfoliada del Ejemplo 4 en el caucho butílico ha disminuido significativamente la permeabilidad a los gases del caucho butílico, comparado con muestras de control. En los Ejemplos 5, 6, 7 y 8, varias cantidades de arcilla exfoliada de los ejemplos 3 ó 4 se añadieron al caucho butílico, y las muestras han mantenido aproximadamente la misma capacidad de curado y tiempo de curado a las de las muestras de control. Las Figuras 3 y 4 muestran los resultados SAXS del Ejemplo 8. Comparando con las Figuras 1 y 2, las Figuras 3 y 4 tienen una línea de base incrementada, el pico triplete desaparecido alrededor de $2\theta = 4,2$ desaparecido, y los valores de pico disminuidos entre $2\theta = 1,0$ y $2\theta = 3,0$. Las Figuras 3 y 4 indican que la arcilla existe en una forma menos organizada, reflejando que la organoarcilla se ha exfoliado más en el compuesto de caucho.

Ejemplos 12-14: Ensayos con caucho natural

25 De una manera similar a los procedimientos de los Ejemplos 5-11, el caucho natural comercialmente disponible como TC10 NR a través de Firestone Company se ha ensayado con la organoarcilla del Ejemplo 4. Los resultados de los ensayos se tabulan en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades físicas del TC10 NR de ensayo

	Formulación	GPI	CC ²	CT ³	M&S ⁴	STREM ⁵	STRAM ⁶
Ejemplo 12	Organoarcilla del Ej. 4 + TC10 NR	30,7	6,47	2,54	143	137,0147	765
Ejemplo 13	ME-100 + TC10 NR (Control)		8,19	3,43	28	48,6476	679
Ejemplo 14	TC10 NR (Control)	100	5,89	2,04	19	80,7747	862

Ejemplos 15-17: Ensayos con caucho de estireno-butadieno (SBR)

De una manera similar a los procedimientos de los Ejemplos 5-11, el SBR en solución comercialmente disponible como HX263 a través de Firestone Company se ha ensayado con la organoarcilla del Ejemplo 4. Los resultados de los ensayos se tabulan en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades físicas del SBR HX263 de ensayo

	Formulación	GPI	CC ²	CT ³	M&S ⁴	STREM ⁵	STRAM ⁶
Ejemplo 15	Organoarcilla del Ej. 4 + HX263	38,3	8,0	7,62	159	81,1965	619
Ejemplo 16	ME-100 + HX263 (Control)		11,07	16,75	40	23,5505	242
Ejemplo 17	HX263 (Control)	100	8,58	16,86	28	12,3728	200

Ejemplos 18-20: Ensayos con caucho Hcis-butílico

De una manera similar a los procedimientos de los Ejemplos 5-11, Hcis-BR comercialmente disponible como Diene 600 a través de Firestone Company se ha ensayado con la organoarcilla del Ejemplo 4. Los resultados de los ensayos se tabulan en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades físicas del Hcis-BR Diene 600 de ensayo

	Formulación	GPI	CC ²	CT ³	M&S ⁴	STREM ⁵	STRAM ⁶
Ejemplo 18	Organoarcilla del Ej. 4 + Diene 600	30,7	8,6	4,56	121	35,0094	548
Ejemplo 19	ME-100 + Diene 600 (Control)		10,73	17,49	39	13,0758	251
Ejemplo 20	Diene 600 (Control)	100	8,78	16,21	26	12,3728	185

Ejemplos 21-23: Ensayos de caucho butílico en solución

De una manera similar a los procedimientos de los Ejemplos 5-11, el caucho butílico en solución comercialmente disponible como Diene 40NF a través de Firestone Company se ha ensayado con la organoarcilla del Ejemplo 4. Los resultados de los ensayos se tabulan en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades físicas del BR en solución con el Diene 40 NF de ensayo

	Formulación	GPI	CC ²	CT ³	M&S ⁴	STREM ⁵	STRAM ⁶
Ejemplo 21	Organoarcilla del Ej. 4 + Diene 40 NF	34,1	7,95	5,76	136	39,0165	523
Ejemplo 22	ME-100 + Diene 40 NF (Control)		12,68	17,50	42	17,9265	177
Ejemplo 23	Diene 40 NF (Control)	100	10,03	18,36	27	10,9668	162

Los resultados de los Ejemplos 5-23 muestran que bajo un 15% en peso de carga, las resistencias a la tracción de los compuestos de ensayo fueron todas mejores que las de los controles. Particularmente, SBR muestra las más fuertes interacciones con la organo-mica, y presenta una mejora de 800% en la resistencia a la tracción. Otras ventajas de usar el ME-100 tratado incluyen, por ejemplo, permeabilidad a los gases y propiedades de curado mejoradas.

Las composiciones de caucho de la presente invención pueden ser formuladas en cualquier componente o artículo para el que el caucho butílico se utiliza típicamente. Los artículos típicos en los que pueden usarse las composiciones de caucho butílico incluyen pero sin limitarse a ellos, cámaras de aire y forros internos de neumáticos, pared lateral, caucho para roscas, manguera, contenedores, colchones de aire, pulverizadores para neumáticos, bolsas de aire, fuelles de aire, bolsas de acumuladores, cierres farmacéuticos, mangueras de alta temperatura y cintas transportadoras, bancadas amortiguadas de motores, y similares.

Ejemplo 24: La síntesis de cloruro de 1-bencil-3-hexadecanilimidazolio con Fórmula IV)

103 g de 1-bencilimidazol (Aldrich) y 170 g de 1-clorohexadecano se añadieron en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 2000 ml. Un condensador a reflujo/enfriamiento se colocó en la boca izquierda. Un termómetro se colocó en la boca derecha. Un obturador de caucho se colocó en la boca del centro. Dentro de la fase líquida se distribuyó gas nitrógeno a través de una aguja a través de la boca del centro. Los reaccionantes se mezclaron con enérgica agitación usando un agitador magnético. La temperatura se mantuvo entre 70 y 80°C. Después de calentar hasta aproximadamente 70-80°C, 1-bencilimidazol se disolvió en el 1-clorohexadecano. La solución en el matraz cambió a una solución de color marrón rojizo. La reacción se continuó durante 72 horas. Después, el producto se enfrió y un producto precipitó en la solución. El producto se lavó con acetato de etilo. La etapa de lavado se repitió cinco veces. Después de eso, el producto se secó en vacío durante siete horas a aproximadamente 50°C.

Ejemplo 25: Preparación de organo-mica

80 g del producto del Ejemplo 24, 40 g de ME100 (Coop. Chemical Co.) y 800 g de agua desionizada se mezclaron juntos en un recipiente y se voltearon durante 16 horas. La solución se filtró y la mica tratada se recogió. Después, se secó en vacío. El análisis de TGA mostró que la mica tratada contenía 50,31% de residuo inorgánico.

15 Ejemplo 26: Preparación de organo-mica (Referencia)

80 g del producto del Ejemplo 2, 40 g de ME100 (Coop. Chemical Co.) y 800 g de agua desionizada se mezclaron juntos en un recipiente y se voltearon durante 16 horas. La solución se filtró y la mica tratada se recogió. Después, se secó en vacío. El análisis de TGA mostró que la mica tratada contenía 48,57% de residuo inorgánico.

Ejemplo 27, 28, 29 y 30: Mezclado del caucho

20 Ejemplos 27, 28, 29 y 30 se prepararon de acuerdo con la formulación y las condiciones de mezcla mostradas en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Formulaciones de caucho

	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30
Mica tratada	Ej. 25	Ej. 26	Me100	Ninguno
Cantidad de mica tratada (g)	12,99	13,33	7,5	-
Cantidad de Br-IIR (g)	37,01	36,67	42,5	50
Patrón de remezcla (g)	46,81	46,84	46,37	45,79
Paquetes de curado (g)				
Acelerante (DM)*	0,69	0,69	0,79	0,92
Azufre	1,04	1,03	1,18	1,37
Ácido esteárico	0,62	0,62	0,71	0,82
Óxido de cinc	0,83	0,82	0,95	1,10
*Altx-MBTS				

Tabla 10. Condiciones de mezcla

Mezclador: Brabender 60 g Velocidad de rotación: 60 rpm

25 Etapa de la mezcla madre

Temperatura inicial 70°C
 0,0 min cargar polímeros
 0,5 min cargar mica tratada
 3,0 min gota

30 Etapa de remezcla

Temperatura inicial 70°C
 0,0 min cargar patrones maestros

3,0 min gota

Etapa de lote final

Temperatura inicial 70°C

0,0 min cargar patrones de remezcla

5 0,5 min cargar paquetes de curado

2,0 min gota

Después de la laminación, los compuestos de caucho se curaron durante 30 min a 165°C.

Ejemplo 31: Ensayo del caucho

10 En este ejemplo, la permeabilidad del gas se midió a 100°C mediante GTR-30ABS (GTR TEK Co LTD) y gas Freón (F-134a, 1,1,1,2-tetrafluoroetano) se usó como gas de ensayo.

Los resultados experimentales mostrados en la Tabla 11 y en la Figura 5 indican que los compuestos de caucho de ensayo del Ejemplo 27 han mejorado algo las propiedades de curado como la presencia del plató de vulcanización, y el índice de permeabilidad a los gases.

Tabla 11: Propiedades físicas de los cauchos de ensayo

	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30
Capacidad de curado ($S_{max}-S_{min}$) (kg-cm)	2,63	2,35	2,68	2,14
$T_{0,1}$ (10% de tiempo de curado; min)	1,86	1,13	2,06	1,96
$T_{0,9}$ (90% de tiempo de curado; min)	10,59	16,40	19,88	16,98
Índice de permeabilidad a los gases	40	42	78	100

15 La tecnología desarrollada aquí puede ser usada para desarrollar compuestos de caucho para forros internos de neumáticos, paredes laterales, caucho para roscas, mangueras y contenedores. La tecnología puede proporcionar materiales con buenos sistemas de curado y baja permeabilidad a los gases.

Ejemplo 32

20 Un mezclador Brabender purgado con nitrógeno (capacidad de ~60) equipado con cuchillas de rodillos se colocó inicialmente a 60 rpm y 75°C. El mezclador se cargó después con 30 g de Hydrin H75 de ZEON Chemicals en Tokio, Japón. Después de 1 minuto, 26,6 g de 1-metilimidazol (de Aldrich) se añadió lentamente en el mezclador, a aproximadamente 5 g/min. Después, la velocidad de agitación se ajustó a 20 rpm y el elemento de calentamiento se colocó en un estado isotérmico. Después de 22 horas, el material en el mezclador se volvió muy viscoso y la temperatura se ajustó a 100°C. Después de 1 hora, el elemento de calentamiento se apagó y el polímero se dejó enfriar. El polímero se extrajo del mezclador a 23°C.

Ejemplo 33

30 Un mezclador Brabender purgado con nitrógeno (capacidad de ~60) equipado con cuchillas de rodillos se colocó inicialmente a 60 rpm y 75°C. El mezclador se cargó entonces con 35 g de Hydrin H75 de ZEON Chemicals en Tokio, Japón. Después de 1 minuto, 26,6 g de 1-metilimidazol (de Aldrich) se añadió lentamente en el mezclador, a aproximadamente 5 g/min. Después, la velocidad de agitación se ajustó a 20 rpm y el elemento de calentamiento se ajustó para que fuera un estado isotérmico. Después de 21 horas, el polímero se extrajo del mezclador.

Ejemplo 34 (Ejemplo de referencia)

35 A un mezclador Brabender de 50 g se añadieron 45 g de Exxpro 3745 (de Exxon Chemicals) y 2,1 g de tributilamina. La mezcla se dejó reaccionar a 100°C durante 4 minutos. En el mismo tiempo, la mezcla se agitó a velocidad de 60 rpm. El proceso total se protegió mediante purga de nitrógeno.

Ejemplo 35 (Ejemplo de Referencia)

El proceso del Ejemplo 34 se repitió con menor carga de los materiales usados. En este ejemplo, a la mezcla Brabender de 50 g se cargaron 45 g de Exxpro 3745 y 1,5 g de trialilamina.

Ejemplo 36 (Ejemplo de Referencia)

Se mezclaron 38,4 g del producto del Ejemplo 34 con MAE (de Coop. Chemical Corp.) en el mezclador Brabender a 60 rpm, 100°C durante 3 minutos, en donde MAE es mica tratada con dimetildisebo amónico. Después de que este patrón se enfriara a temperatura ambiente, el patrón se añadía al Brabender de nuevo. El proceso de remolido se realizó a 60 rpm, 100°C durante 3 minutos.

5 **Ejemplo 37** (Ejemplo de Referencia)

El proceso del Ejemplo 36 se repitió con un leve cambio del material usado. Se mezclaron 38,4 g del producto del ejemplo 2 con MAE.

Ejemplo 38 (Ejemplo de Referencia)

10 Se mezclaron 38,4 g de Exxpro 3745 con MAE en el mezclador Brabender a 60 rpm, 100°C durante 3 minutos. El patrón se enfrió a temperatura ambiente. El patrón se añadió al Brabender de nuevo. El proceso de remolido se realizó a 60 rpm, 100°C durante 3 minutos.

Ejemplo 39 (Ejemplo de Referencia)

15 MAE puro en polvo y productos de los Ejemplos 36, 37, 38 se examinaron entonces usando difracción de rayos X de ángulo amplio (XRD) y dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) a 50 kV y polvo de 200 mÅ. Los resultados de XRD y SAXS en las Figuras 6 y 7 indican que los nuevos materiales y el nuevo tratamiento mejoran la exfoliación del MAE.

REIVINDICACIONES

1.- Un producto para neumáticos que comprende un nanocompuesto que comprende

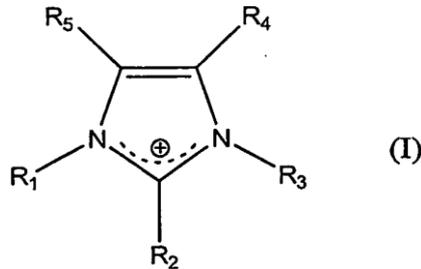
(a) un mediador catiónico constituido por una unidad hidrófoba que es un grupo hidrocarbonado C_{24} o un grupo polimérico y una unidad catiónica heterocíclica,

5 (b) una arcilla, y

(c) una cadena de carbonos o un polímero de cadena heterogénea,

en donde dicha arcilla es exfoliada o intercalada por dicho mediador y dicho polímero;

en donde cuando la unidad hidrófoba es un grupo hidrocarbonado C_{24} el mediador comprende la fórmula (I) como se muestra a continuación

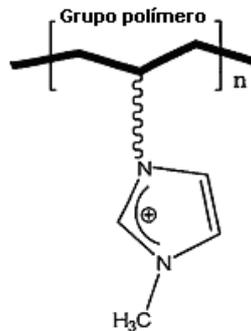


en la que al menos uno de entre R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 es un grupo hidrocarbonado C_{24} , y cuando la unidad hidrófoba es un grupo polímero la unidad catiónica del mediador comprende un grupo imidazolio.

2.- Un producto para neumáticos según la reivindicación 1 en el que el catión heterocíclico se selecciona del grupo constituido por imidazolio, 1-alquilimidazolio, 1,3-dialquilimidazolio, 1-arilalquilimidazolio, 1-arilalquil-3-alquilimidazolio, 1,3-diarilalquilimidazolio, benzimidazolio, imidazolinio, y mezclas de los mismos.

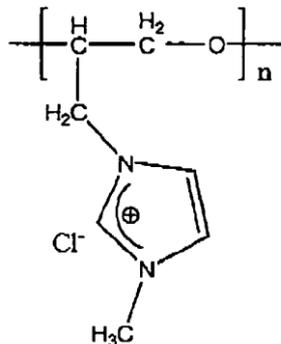
15

3.- El producto para neumático según la reivindicación 1, en el que el mediador catiónico tiene la fórmula mostrada a continuación:



4.- El producto para neumático según la reivindicación 1, en el que el mediador catiónico tiene la fórmula mostrada a continuación:

20



5.- Un producto para neumático según la reivindicación 1, en el que el grupo polimérico comprende caucho butílico o copolímero de isobutileno y p-metilestireno.

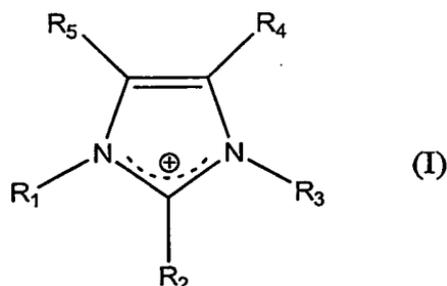
6.- Un producto para neumático según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que el polímero se selecciona del grupo constituido por caucho butílico, caucho natural y caucho de estireno-butadieno.

5 7.- Un método de fabricar un producto para neumáticos que comprende:

exfoliar una arcilla,

combinar con la arcilla una cantidad suficiente de un mediador catiónico constituido por una unidad catiónica heterocíclica y una unidad hidrófoba que es un grupo hidrocarbonado $C_{\geq 4}$ o un grupo polimérico, en el que cuando la unidad hidrófoba es un grupo hidrocarbonado $C_{\geq 4}$ el mediador catiónico tiene la fórmula (I) que se muestra a continuación:

10



en la que al menos uno de entre R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 es un grupo hidrocarbonado $C_{\geq 4}$, y cuando la unidad hidrófoba es un grupo polimérico la unidad catiónica del mediador comprende un grupo imidazolio; y

combinar la arcilla exfoliada con un polímero de cadena carbonada o de cadena heterogénea.

15 8.- Un método según la reivindicación 7, en el que el polímero se selecciona del grupo constituido por: caucho butílico, caucho natural, y caucho de estireno-butadieno.

9.- Un método según se reivindica en las reivindicaciones 7 u 8, en el que el mediador catiónico tiene la fórmula que se muestra a continuación

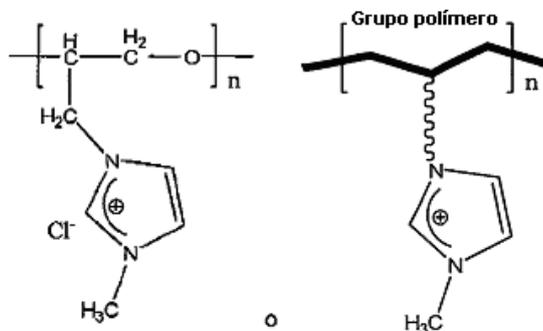


Figura 1

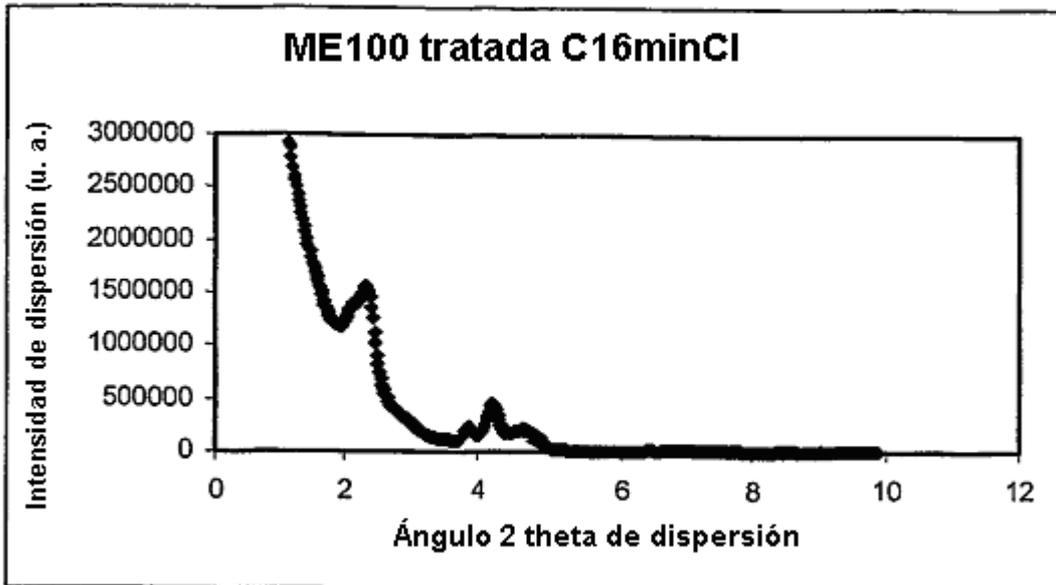


Figura 2

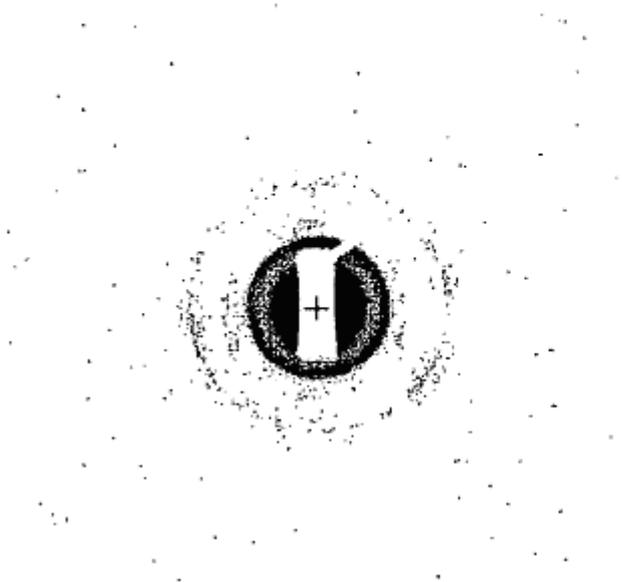


Figura 3

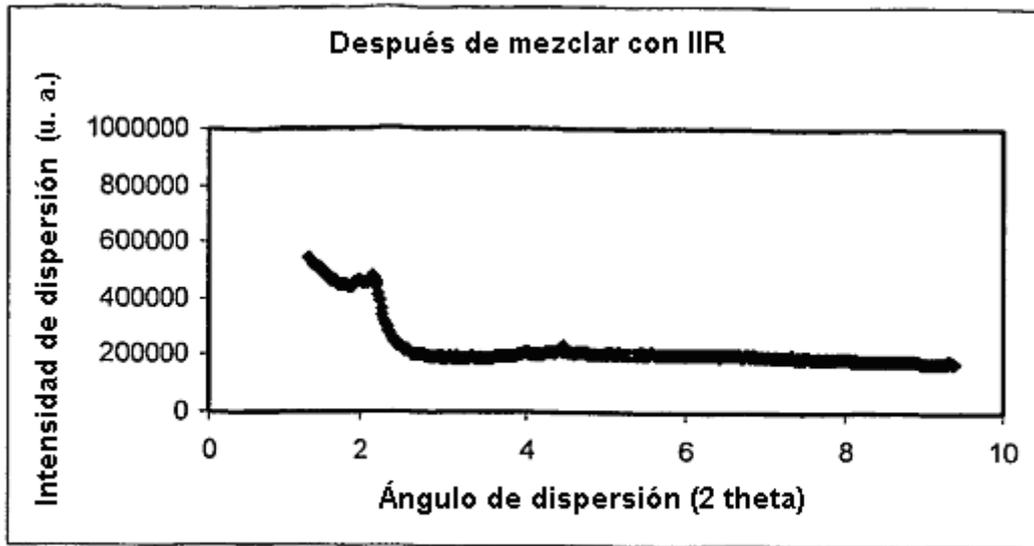


Figura 4

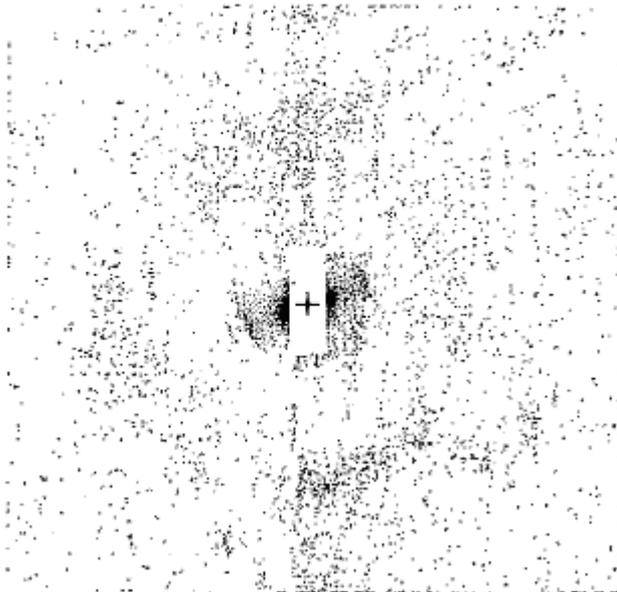
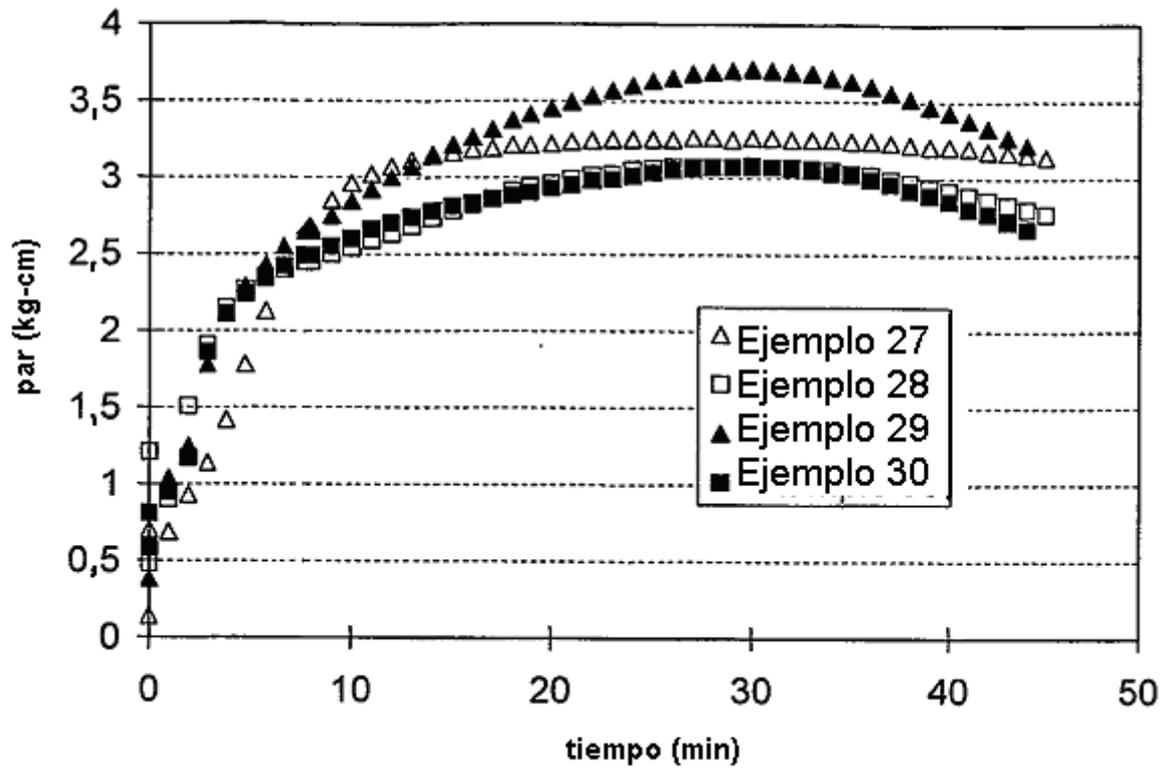


Figura 5

MDR2000



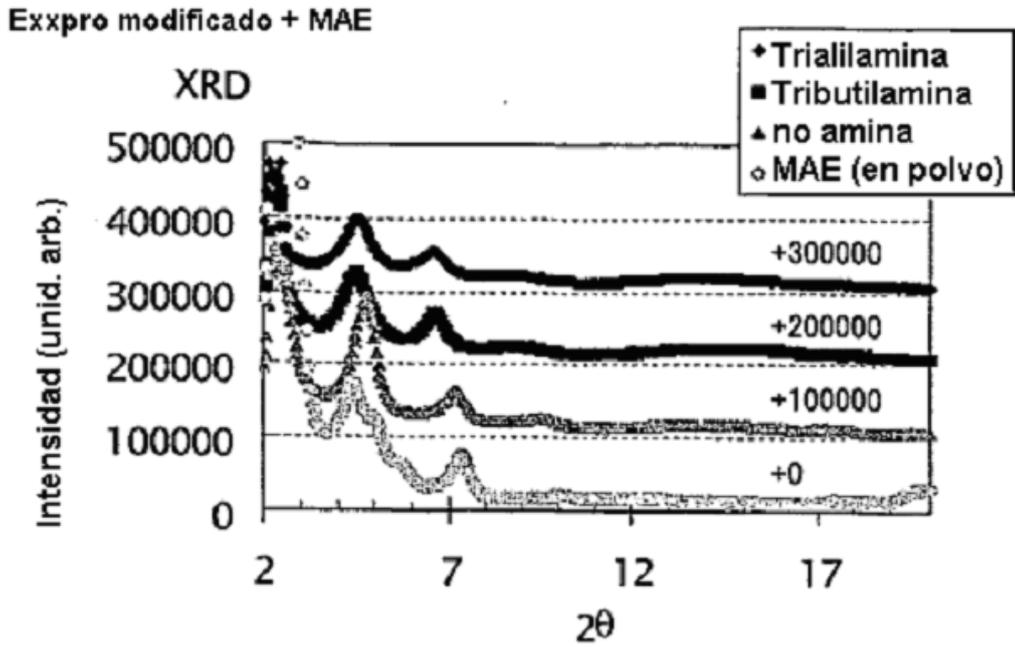


Figura 6

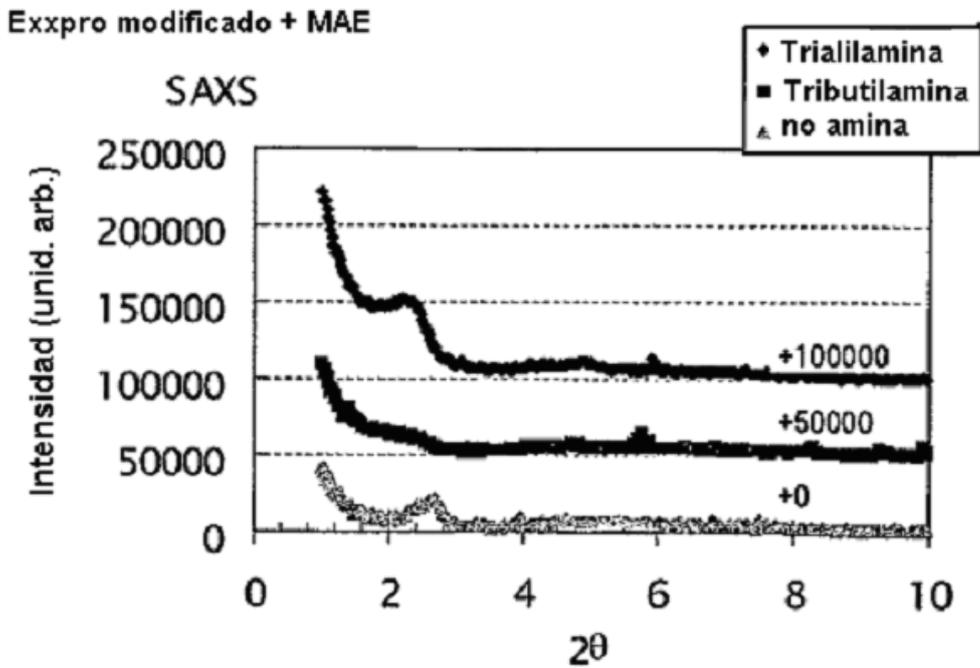


Figura 7