

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 600**

51 Int. Cl.:

**C08F 287/00** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08K 5/548** (2006.01)

**C08L 51/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2009 E 09837105 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2370349**

54 Título: **Procedimiento de formación de nanopartículas formando primero el núcleo, nanopartícula y composición**

30 Prioridad:

**31.12.2008 US 141942 P**

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

**27.01.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHEN, YAOHONG;  
RACKAITIS, MINDAUGAS;  
WANG, XIAORONG y  
KITANO, HIDEKI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 527 600 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

Procedimiento de formación de nanopartículas formando primero el núcleo, nanopartícula y composición

**Antecedentes y sumario**

5 Las nanopartículas poliméricas han suscitado una creciente atención en los últimos años en una diversidad de campos que incluyen los catalizadores, la química combinatoria, soportes de proteínas y cristales fotónicos. De igual modo, se han preparado micropartículas vinil aromáticas (por ejemplo, poliestireno) para usos como patrones de referencia en la calibración de diversos instrumentos, en investigación médica y en pruebas diagnósticas médicas. Tales micropartículas de poliestireno se han preparado mediante polimerización en dispersión aniónica y polimerización en emulsión.

10 Un beneficio del uso de nanopartículas como aditivo en otros materiales es que estas pueden ser partículas discretas que conducen a una dispersión uniforme por toda una composición hospedadora. Para determinadas aplicaciones, las nanopartículas son preferiblemente de tamaño monodisperso y forma uniforme. Sin embargo, controlar el tamaño de las nanopartículas durante la polimerización y las características superficiales de tales nanopartículas, o ambas, puede ser difícil. Por consiguiente, también es deseable conseguir un mejor control sobre la composición de la superficie de tales nanopartículas poliméricas.

15 Es deseable el desarrollo de nanopartículas que tengan una capa de superficie o envoltura que pueda incluir una diversidad de grupos funcionales o monómeros heteroaromáticos que pudieran ser compatibles con una amplia diversidad de materiales de matriz. Sin embargo, el desarrollo de un procedimiento capaz de producir de forma fiable nanopartículas aceptables con una diversidad de grupos funcionales o monómeros heteroaromáticos ha sido un desafío constante. Por ejemplo, la solubilidad de diversos monómeros en disolventes basados en alcanos tradicionales ha hecho de la polimerización en solución un procedimiento difícil por medio del cual conseguir nanopartículas que tengan una diversidad de capas de envoltura. La síntesis en emulsión requiere el uso de soluciones acuosas para sintetizar las nanopartículas y muchos monómeros funcionales e iniciadores no son adecuados para su uso en soluciones acuosas. Además, la síntesis en emulsión también requiere una gran cantidad de tensioactivos, lo cual puede no ser deseable por varias razones. Por otro lado, la funcionalización de nanopartículas con determinados grupos funcionales puede ser difícil, si no imposible, debido a que el grupo funcional puede ser suficientemente estable para sobrevivir a las etapas de formación de las nanopartículas. Además, la funcionalización después de la formación de nanopartículas puede provocar que las nanopartículas se unan entre sí, conduciendo a la pérdida de su naturaleza discreta. El documento WO 2008/014464 describe nanopartículas poliméricas con núcleo-envoltura preparadas por polimerización latente usando estireno y butadieno.

20 En el presente documento, se proporciona un procedimiento de síntesis de nanopartículas con núcleo-envoltura que incluye las siguientes etapas: proporcionar una semilla polimérica (en un disolvente) que incluye un monómero monovinílico reticulado con un agente de reticulación para formar el núcleo de la nanopartícula, teniendo el núcleo un diámetro medio de aproximadamente 5 nanómetros a aproximadamente 10.000 nanómetros, y teniendo el núcleo cadenas poliméricas con extremos latentes; añadir un estabilizador para estabilizar la semilla y evitar que la semilla precipite en la solución; e inyectar y/o polimerizar una especie de la envoltura sobre los extremos latentes del núcleo para formar la envoltura de la nanopartícula.

25 Además, se proporciona un procedimiento de preparación de una composición de caucho. El procedimiento comprende las etapas de: preparar nanopartículas con núcleo-envoltura como se ha descrito en el párrafo anterior y añadir las nanopartículas con núcleo-envoltura a una matriz de caucho vulcanizable para formar una composición de caucho.

30 También se proporciona un procedimiento de preparación de un neumático. El procedimiento incluye las etapas de preparar nanopartículas con núcleo-envoltura como se ha descrito antes; añadir las nanopartículas con núcleo-envoltura a una composición de caucho; moldear la composición de caucho en una banda de rodadura de un neumático; y construir un neumático usando la banda de rodadura de un neumático.

35 Además, también se proporciona una nanopartícula con núcleo-envoltura. La nanopartícula con núcleo-envoltura incluye un núcleo formado a partir de una semilla polimérica que incluye un monómero monovinílico reticulado con un agente de reticulación, teniendo el núcleo un diámetro medio de aproximadamente 5 nanómetros a aproximadamente 10.000 nanómetros. Sobre el núcleo se inyecta y/o polimeriza una envoltura que comprende una especie de envoltura, estando la envoltura sustancialmente sin reticular.

40 En todo el presente documento, a no ser que se indique de forma específica de otro modo: "compuesto hidrocarbonado aromático sustituido con vinilo" y "alqueniibenceno" se usan de forma indistinta; y "caucho" se refiere a compuestos de caucho, incluyendo caucho natural, y elastómeros sintéticos que incluyen caucho de estireno-butadieno y caucho de etileno-propileno, que son conocidos en la técnica. Además, los términos "un" y "el", tal como se usan en el presente documento, significan "uno o más"

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una fotografía SEM con una escala de 100 nm que representa nanopartículas formadas con el proceso que forma primero el núcleo.

La Figura 2 es una fotografía SEM con una escala de 500 nm que representa nanopartículas formadas con el proceso que forma primero el núcleo.

- 5 La Figura 3 es una tercera fotografía SEM con una escala de 2 micrómetros que representa nanopartículas formadas con el proceso que forma primero el núcleo.

**Descripción detallada**

10 En el presente documento se describe un procedimiento muy versátil de formación de nanopartículas con núcleo-envoltura de diversas especies de envoltura. Este procedimiento forma el núcleo de la nanopartícula antes de la formación de la envoltura sintetizando una semilla reticulada relativamente grande y usando una polimerización latente para estabilizar la semilla con el fin de mantenerla en solución. La envoltura puede entonces injertarse y/o polimerizarse con la semilla, posibilitando el uso potencial de muchos tipos de especies de envoltura, tales como polímeros heteroatómicos, polímeros de compuestos hidrocarbonados, oligómeros, moléculas macrocíclicas y monómeros. En una realización, el procedimiento puede llevarse a cabo en un único lote, y no existe requerimiento de aislar y secar el núcleo antes de injertar y/o polimerizar la envoltura. Este procedimiento de ejemplo permite la producción de nanopartículas funcionales con diferentes tamaños, superficies interna y externa bien definidas, e interfases cuidadosamente diseñadas. Las nanopartículas sintetizadas por este procedimiento han demostrado ser útiles como agentes reforzadores y aditivos mejoradores del comportamiento en compuestos de caucho. Las nanopartículas que tienen una envoltura no reticulada demostraron de forma sorprendente propiedades de viscosidad del compuesto sorprendentemente baja y tracción en húmedo mejorada y sobre nieve posible cuando son incorporadas en una composición de caucho.

15 En una realización, se proporciona una semilla polimérica en un disolvente. La semilla comprende un monómero monovinílico polimerizado que está reticulado con un agente de reticulación. Las cadenas poliméricas monovinílicas polimerizadas se mantienen unidas por el agente de reticulación en un núcleo estable, relativamente denso, mejorando de este modo la uniformidad y permanencia de forma y tamaño de la nanopartícula resultante.

20 La polimerización se lleva a cabo mediante polimerización en dispersión latente, tal como polimerización en dispersión aniónica latente o polimerización en dispersión por radicales libres latente. Para algunas aplicaciones, la polimerización en dispersión aniónica latente puede ser favorable respecto a la polimerización por radicales libres. En la polimerización en dispersión, la reacción se efectúa polimerizando un monómero(s) en un líquido orgánico en el que el polímero resultante es insoluble, usando un estabilizador estérico para estabilizar las partículas resultantes de polímero insoluble en el líquido orgánico. La polimerización en dispersión se usa para evitar que la semilla precipite en la solución. Esta técnica permite formar una semilla dimensionable en un núcleo en un intervalo de aproximadamente 5 nanómetros hasta aproximadamente 10.000 nanómetros, mientras permanecen en solución. Por consiguiente, puede usarse una amplia gama de disolventes en los cuales, en caso contrario, la semilla polimérica sería insoluble.

25 En una etapa de formación de semilla ejemplo general, se dispone un reactor con un disolvente hidrocarbonado, al que se añaden una especie de monómero monovinílico y un estabilizador estérico, tal como dibloques de poliestireno-polibutadieno. Se añade un iniciador de polimerización junto con un agente de reticulación. El agente de reticulación y el iniciador pueden añadirse en una carga al reactor. También puede añadirse un agente de aleatorización al reactor. Se forma así un núcleo monovinílico polimérico reticulado con un agente de reticulación, en el que las cadenas monovinílicas tienen extremos latentes en la superficie. Los extremos latentes están en la superficie del núcleo debido a su mayor afinidad por el disolvente que la especie monovinílica. La superficie del núcleo está estabilizada por el estabilizador estérico, que es adsorbido sobre la superficie del núcleo.

30 Ejemplos específicos de especies de monómeros monovinílicos incluyen especies aromáticas monovinílicas, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 1-vinil naftaleno, 2-vinil naftaleno, 1- $\alpha$ -metil vinil naftaleno, 2- $\alpha$ -metil vinil naftaleno, vinil tolueno, metoxiestireno, t-butoxiestireno, así como derivados alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo y aralquilo de los mismos, en los que el número total de átomos de carbono en el compuesto hidrocarbonado combinado, por lo general, no es mayor de 18, así como cualquiera de los compuestos hidrocarbonados aromáticos di- o tri-vinil sustituidos, y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de especies de monómeros monovinílicos incluyen especies de monómeros monovinílicos no aromáticos, tales como acetato de vinilo, metacrilato de vinilo y vinil-alcoholes.

35 Son aceptables agentes de reticulación que son al menos bifuncionales, en los que los dos grupos funcionales pueden reaccionar con la especie monovinílica del núcleo. Ejemplos de agentes de reticulación adecuados incluyen monómeros multivinílicos y monómeros aromáticos multivinílicos, en general. Ejemplos específicos de agentes de reticulación incluyen compuestos hidrocarbonados di- o tri-vinil sustituidos, tales como diisopropenilbenceno, divinilbenceno, divinil éter, divinil sulfona, dialil ftalato, trialil cianurato, trialil isocianurato, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilendimaleimida, N,N'-(4-metil-m-fenilendimaleimida, acrilatos de trialil trimelitato, metacrilatos de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> polihidroxilados, acrilatos y metacrilatos de polietilenglicol que tienen de 2 a 20 unidades de óxido de etileno, poliésteres compuestos por di- y/o polioles, o ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

Ejemplos específicos de estabilizadores estéricos adecuados incluyen copolímeros de dibloque de estireno-butadieno, poliestireno-b-poliisopreno y poliestireno-b-polidimetilsiloxano.

Como se ha citado antes, la técnica de polimerización en dispersión permite una diversidad de disolventes. Pueden usarse disolventes polares, incluyendo agua y disolventes no polares; sin embargo, para algunas aplicaciones son beneficiosos los disolventes hidrocarbonados. Ejemplos de disolventes específicos incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano, así como compuestos hidrocarbonados alicíclicos, tales como ciclohexano, metil ciclopentano, ciclooctano, ciclopentano, cicloheptano, ciclononano y ciclodecano. Estos compuestos hidrocarbonados pueden usarse de forma individual o combinados. Sin embargo, como se describe con más detalle en el presente documento a continuación, la selección de un disolvente en el que un polímero que forma las nanopartículas es más soluble que otro polímero que forma las nanopartículas es importante en la formación de micelas.

Opcionalmente, para controlar la microestructura 1,2 en las unidades de monómero monovinílico del núcleo se usa un agente de control de microestructura 1,2 o un modificador de aleatorización. Modificadores adecuados incluyen 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, triamida del ácido hexametilfosfórico, N,N,N',N'-tetrametiletilen diamina, dimetil éter de etilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, tetrahidrofurano, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, dietil éter, trietilamina, tri-n-butilamina, tri-n-butilfosfina, p-dioxano, 1,2-dimetoxi etano, dimetil éter, metil etil éter, etil propil éter, di-n-propil éter, di-n-octil éter, anisol, dibencil éter, difenil éter, dimetiletilamina, bis-oxalanil propano, tri-n-propil amina, trimetil amina, trietil amina, N,N-dimetil anilina, N-etilpiperidina, N-metil-N-etil anilina, N-metilmorfolina, tetrametilendiamina, oxolanil propanos oligoméricos (OOPs), 2,2-bis-(4-metil dioxano) y bistetrahidrofuril propano. También puede usarse una mezcla de uno o más modificadores de aleatorización. La proporción del modificador a los monómeros puede variar desde un mínimo de tan solo 0 hasta un máximo de hasta aproximadamente 4000 milimoles, por ejemplo, de 0,01 a aproximadamente 3000 milimoles, de modificador por cien gramos de monómero que se carga en ese momento en el reactor. A medida que aumenta la carga de modificador, aumenta el porcentaje de microestructura 1,2 (contenido en vinilo) en las unidades monoméricas contribuidas con dieno conjugado en la capa superficial de la nanopartícula polimérica. El contenido en microestructura 1,2 de las unidades de dieno conjugado varía preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 99 %, tal como menor de aproximadamente 35 %.

Iniciadores adecuados para el procedimiento de formación del núcleo incluyen iniciadores aniónicos que son conocidos en la técnica por ser útiles en la polimerización de monómeros mono- y multivinílicos. Iniciadores ejemplo de organo-litio incluyen compuestos de organo-litio que tienen la fórmula  $R(Li)_x$ , en la que R representa un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , tal como un radical hidrocarbilo  $C_2-C_8$  y x es un número entero de 1 a 4. Grupos R típicos incluyen radicales alifáticos y radicales cicloalifáticos. Ejemplos específicos de grupos R incluyen grupos primarios, secundarios y terciarios, tales como n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y t-butilo.

Ejemplos específicos de iniciadores incluyen etil litio, propil litio, n-butil litio, sec-butil litio y terc-butil litio; aril litios, tales como fenil litio y toлил litio; alquencil litios tales como vinil litio, propenil litio; alquilen litio tales como tetrametilen litio y pentametilen litio. Entre estos, son ejemplos específicos n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, tetrametilen litio y mezclas de los mismos. Otros iniciadores de litio adecuados incluyen uno o más de: p-tolil litio, 4-fenilbutil litio, 4-butilciclohexil litio, 4-ciclohexilbutil litio, dialquil aminas de litio, dialquil fosfinas de litio, alquil aril fosfina de litio y diaril fosfinas de litio.

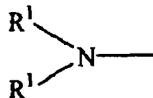
También pueden usarse iniciadores de radicales libres en combinación con un procedimiento de polimerización por radicales libres. Ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen: 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo, 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) dihidrocloruro, 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico), 1,1-bis(terc-amilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de 2,4-pentanodiona, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de 2-butanona, peróxido de 2-butanona, peróxido de 2-butanona, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de terc-butilo, persulfato de amonio, ácido hidroximetanosulfónico sal monosódica deshidratada, persulfato de potasio y persulfato de sodio calidad reactivo.

También se contemplan iniciadores de litio funcionalizados como útiles en la polimerización de la especie para el núcleo. Un iniciador funcionalizado serviría para funcionalizar el núcleo y los grupos funcionales se distribuirían por toda la superficie y el interior del núcleo. Grupos funcionales ejemplo incluyen aminas, formilo, ácidos carboxílicos, alcoholes, estaño, sílice y mezclas de los mismos.

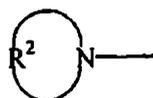
Los iniciadores funcionalizados con amina incluyen aquellos que son el producto de reacción de una amina, un organo litio y un componente solubilizador. El iniciador tiene la fórmula general:



en la que y varía de 1 a 3; SOL es un componente solubilizador seleccionado del grupo que consiste en compuestos hidrocarbonados, éteres, aminas o mezclas de los mismos; y A se selecciona del grupo que consiste en radicales alquil-, dialquil- y cicloalquilamina que tienen la fórmula general:



5 y aminas cíclicas que tienen la fórmula general:



10 en la que R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos o aralquilos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquileo, alquileo sustituido, oxi- o N-alquilamino-alquileo que tiene de 3 a 16 grupos metileno. Un ejemplo específico de un iniciador de litio funcionalizado es hexametileniminapropil litio.

Los iniciadores de litio funcionalizados con estaño también pueden ser útiles en la síntesis de nanopartículas. Los iniciadores de litio funcionalizados con estaño adecuados incluyen tributilestaño litio, trioctilestaño litio y mezclas de los mismos.

15 Los iniciadores aniónicos son generalmente útiles en cantidades que varían de aproximadamente 0,01 a aproximadamente y 60 milimoles por cien gramos de carga monomérica. Los iniciadores de radicales libres son útiles en cantidades que varían de aproximadamente 6-100 milimoles por cien gramos de carga monomérica.

El núcleo puede variar de tamaño de aproximadamente 5 nanómetros a aproximadamente 10.000 nanómetros, por ejemplo, aproximadamente 25 a aproximadamente 1.000 nanómetros, de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 nanómetros, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 125 nanómetros.

20 La envoltura de las nanopartículas ejemplo está formada injertando y/o polimerizando una especie de la envoltura sobre los extremos latentes del núcleo reticulado. La nanopartícula se forma así con polímeros o copolímeros que se extienden desde el núcleo reticulado a la envoltura no reticulada. La especie de la envoltura puede seleccionarse de una diversidad de oligómeros, polímeros, monómeros o macromoléculas y versiones funcionalizadas de todas estas.

25 Debido a que la envoltura se forma la última, la especie de la envoltura no necesita ser tan estable como debería serlo si esta se formara primero y tuviera que sobrevivir al procedimiento de formación del núcleo y reticulación. Así, el procedimiento de formar primero el núcleo puede producir nuevas nanopartículas que fueron más difíciles o imposibles de preparar con el procedimiento de formar primero la envoltura. Además, el procedimiento de formar primero el núcleo ejemplo proporciona un método más fiable para preparar nanopartículas funcionalizadas en general.

30 En un ejemplo, la especie de la envoltura es un polímero que ya ha sido funcionalizado en un reactor separado y luego añadido al reactor que contiene el núcleo con los extremos latentes. Una adición del polímero preformado al reactor que contiene el núcleo daría como resultado cadenas poliméricas que están siendo injertadas con el núcleo reticulado, formando de este modo una envoltura con cepillos poliméricos. El término "cepillos poliméricos" o "superficie de tipo cepillo", tal como se usa en el presente documento, se utiliza para referirse a los polímeros no reticulados que se extienden en la envoltura de las nanopartículas. El término "cepillos" denota la naturaleza no reticulada de las cadenas de polímero en la envoltura. Una "superficie de tipo cepillo" es una superficie en la que la mayoría de las cadenas poliméricas tiene un extremo de cadena libre. De forma alternativa, el polímero preformado pueden ser funcionalizado con un iniciador funcional, un terminador funcional, o ambos en el reactor separado y luego injertarse sobre los extremos latentes del núcleo, formando de este modo cepillos de polímero funcionalizado en la envoltura de la nanopartícula.

En otro ejemplo, la especie de la envoltura se añade como monómero al reactor que contiene el núcleo y se polimeriza con el iniciador en el mismo reactor. La envoltura comprendería así cepillos de polímero de la especie de la envoltura. Opcionalmente, podrían usarse terminadores funcionales para funcionalizar los cepillos de polímero de la envoltura.

45 En otro ejemplo, la especie de la envoltura es un monómero que contiene un heteroátomo. El monómero heteroatómico se polimeriza como se ha descrito antes para formar la envoltura.

En otro ejemplo, la especie de la envoltura es una unidad de monómero única. La unidad puede ser un compuesto hidrocarbonado o contener uno o más heteroátomos y puede ser funcionalizada. El monómero se añade y polimeriza a través de los extremos latentes del núcleo.

En otro ejemplo, la especie de la envoltura es una macromolécula que tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 10.000 g/mol o un oligómero. La especie de la envoltura se añade al reactor que contiene el núcleo. La macromolécula u oligómero se injerta así sobre los extremos latentes del núcleo. Diversos grupos funcionales pueden estar presentes en la macromolécula u oligómero.

- 5 En otro ejemplo, la especie de la envoltura es por sí misma un terminador funcional. Cuando se añade al reactor que contiene el núcleo, el terminador funcional termina los extremos latentes del núcleo. En este ejemplo, el grupo o grupos funcionales se consideran la envoltura.

El porcentaje en peso de la especie de la envoltura puede variar de aproximadamente  $1 \times 10^{-5} \%$  a aproximadamente 75 % del peso total de la nanopartícula, tal como de aproximadamente  $1 \times 10^{-5} \%$  a aproximadamente 5 % cuando la especie de la envoltura es un terminador funcional para los extremos latentes del núcleo, o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 75 %, tal como 3 % a 54 %, o 5 % a 25 % cuando la especie de la envoltura es una macromolécula o tiene más de una unidad "mer".

Especies de envoltura ejemplo incluyen compuestos hidrocarbonados, especies heteroatómicas, especies polares funcionalizadas, especies solubles en agua y elastómeros termoplásticos y plásticos.

- 15 Especies de envolturas hidrocarbonadas incluyen dienos conjugados de  $C_4$  a  $C_8$ , tales como, 1,3-butadieno, isopreno y 1,3-pentadieno. También pueden usarse especies olefinicas tales como etileno, propileno, isobutileno y ciclohexeno.

Especies de la envoltura heteroaromáticas incluyen especies que contienen átomos de O, N, S, P, Cl, Ti y Si tales como epóxidos, uretanos, ésteres, éteres, imidas, aminas, carbonatos, siloxanos, halógenos, metales, aceites sintéticos y aceites vegetales. Ejemplos específicos incluyen, polidimetilsiloxano (PDMS), poli(óxido de etileno) (PEO), caucho de butilo halogenado, poli(etileno tereftalato) (PET), polietilenglicol (PEG), poli(óxido de fenileno) (PPO), diglicidil éter de poli(propilenglicol) (PPO-EO2), poli(alcohol vinílico), piridina, carbazol, imidazol, dietilamino-estireno y pirrolidona. Macromoléculas u oligómeros ejemplo incluyen polietilenglicol, poli(óxido de fenileno) y polidimetilsiloxano.

- 25 En una realización particular, la especie de la envoltura es un éster de ácido graso, un triglicérido o un aceite vegetal. Tales nanopartículas con cepillo de aceite mejoran de forma sinérgica la capacidad de las nanopartículas como agentes reforzantes y aditivos de procesamiento en compuestos de caucho. Por ejemplo, en los Ejemplos no limitantes descritos en el presente documento, se muestra una nanopartícula con cepillo de aceite de ricino para mejorar la resistencia a la tracción y la tracción en húmedo sin un aumento de la viscosidad Mooney del compuesto y, además, también se muestra una histéresis y efecto Payne reducidos sin compensar otras propiedades.

Terminadores funcionales para su uso con o como especie de la envoltura incluyen  $SnCl_4$ ,  $R_3SnCl$ ,  $R_7SnCl_2$ ,  $RSnCl_3$ , carbodiimidas, N-metilpirrolidina, amidas cíclicas, ureas cíclicas, isocianatos, bases de Schiff, 4,4'-bis(dietilamino) benzofenona, N,N'-dimetiletilenurea y mezclas de las mismas, en las que R se selecciona del grupo que consiste en alquilos que tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cicloalquilos que tienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, arilos que tienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, aralquilos que tienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

El tamaño de las nanopartículas con núcleo-envoltura completa, incluyendo tanto el núcleo como la envoltura - expresado como diámetro promedio en número, varía, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20.000 nanómetros, tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 5.000 nanómetros, de aproximadamente 75 a aproximadamente 300 nanómetros, o de aproximadamente 75 a aproximadamente 150 nanómetros.

Para algunas aplicaciones, las nanopartículas son sustancialmente monodispersas y de forma uniforme. La dispersidad se representa por la razón de  $M_w$  a  $M_n$ , siendo una razón de 1 sustancialmente monodispersa. Las nanopartículas pueden, por ejemplo, tener una dispersidad menor de aproximadamente 1,3, tal como menor de aproximadamente 1,2 o menor de aproximadamente 1,1. Por otro lado, las nanopartículas pueden ser esféricas, aunque son aceptables defectos de forma, con tal que las nanopartículas retengan en general su naturaleza discreta con poca o nula polimerización entre partículas.

Con respecto a los monómeros y disolventes identificados en el presente documento, las nanopartículas se forman manteniendo una temperatura que es favorable a la polimerización de los monómeros seleccionados en el disolvente(s) seleccionado(s). Las temperaturas de reacción varían, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente -40 a aproximadamente 250 °C, tal como una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 150 °C.

Además, las especies de la envoltura pueden incluir copolímeros, incluyendo copolímeros al azar y de bloque. Estos otros bloques pueden incluir el compuesto hidrocarbonado y los monómeros heteroatómicos listados antes. La especie de la envoltura de copolímero puede sintetizarse antes de introducir la especie en el reactor con el núcleo, o puede polimerizarse después de la introducción en el reactor como se ha descrito antes.

5 Se cree que los polímeros multi-bloque preformados se agregan formando estructuras micelares alrededor del núcleo, con el bloque que es el menos soluble en el disolvente dirigido hacia los centros del núcleo y todos los demás bloques como colas o cepillos saliendo hacia fuera del mismo. Por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado, los bloques aromáticos vinil sustituidos están dirigidos hacia los centros del núcleo y el resto de bloques se extienden como colas desde los mismos. Se aprecia que una carga de disolvente hidrocarbonado adicional o una disminución en la temperatura de la mezcla de polimerización puede usarse, y puede requerirse de hecho para obtener la formación de las micelas. Por otro lado, estas etapas pueden usarse para aprovechar la insolubilidad general de un bloque vinil-aromático. Un intervalo de temperatura ejemplo para esta etapa varía de aproximadamente -80 a aproximadamente 100 °C, tal como de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C.

10 Después de la formación del núcleo y de la envoltura de la nanopartícula, y antes de la terminación del extremo latente, pueden añadirse a la mezcla de polimerización, si así se desea, carga(s) de monómeros adicionales, tales como monómero de dieno conjugado y/o monómero hidrocarbonado aromático vinil sustituido. La adición secuencial de diversos monómeros permite el crecimiento del tamaño de partícula y la formación de la envoltura con diferente estructura interna.

15 Las realizaciones de nanopartículas descritas en el presente documento son sustancialmente discretas, por ejemplo, las nanopartículas tienen menos de un 20 % de reticulación entre nanopartículas, tal como menos de 15 % o menos de 10 % de reticulación entre nanopartículas.

20 El peso molecular promedio en número (Mn) de la nanopartícula completa puede controlarse en el intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000.000, en el intervalo de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.000.000, o en el intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000. La polidispersidad (la razón del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número) de la nanopartícula de polímero puede controlarse en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,0, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5, o en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,2.

25 El Mn puede determinarse usando Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y ajustada para las constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. Los valores de Mn usados en los ejemplos siguientes se midieron por procedimientos de GPC calibrados con polímeros lineales.

30 En un ejemplo, el núcleo de las nanopartículas sintetizadas es relativamente duro; es decir, el núcleo tiene una Tg de aproximadamente 60 °C o superior. En otro ejemplo, las nanopartículas tienen un núcleo que es relativamente más duro que la envoltura, por ejemplo, al menos aproximadamente 60 °C mayor que la Tg de la capa de la envoltura, o al menos aproximadamente 1 °C mayor que la Tg de la capa de la envoltura. En un ejemplo, la capa de la envoltura es blanda; es decir, la capa de la envoltura tiene una Tg menor de aproximadamente 0 °C. En una realización, la Tg de la capa de la envoltura varía de aproximadamente 0 °C a aproximadamente -100 °C. Las nanopartículas con núcleos duros y envolturas blandas son particularmente útiles para compuestos de caucho reforzado usados para bandas de rodadura de neumáticos.

35 La Tg de los polímeros usados en las nanopartículas puede controlarse mediante la selección de monómeros y su peso molecular, contenido en estireno y contenido en vinilo.

#### **Aplicaciones de las nanopartículas poliméricas**

40 Se contemplan una diversidad de aplicaciones para su uso en combinación con las nanopartículas ejemplo. Además, los diversos mecanismos descritos en el presente documento para modificar las nanopartículas las hacen más adecuadas para diferentes aplicaciones. Todas las formas de las nanopartículas ejemplo son, naturalmente, contempladas para su uso en cada una de las aplicaciones ejemplo y todas las aplicaciones imaginadas por el experto en la técnica.

##### **Caucho general**

45 Después de haberse formado las nanopartículas, estas pueden mezclarse con un caucho para mejorar las características físicas de la composición de caucho. Las nanopartículas son agentes modificadores útiles para cauchos debido a que son partículas discretas que pueden dispersarse de forma uniforme en toda la composición de caucho, dando lugar a una uniformidad de características físicas.

50 Las nanopartículas de polímero presentes son adecuadas para modificar una diversidad de cauchos que incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, copolímeros de estireno/butadieno al azar, caucho de butadieno, poli(isopreno), caucho natural, etileno-propileno, caucho de nitrilo, poliuretano, caucho de butilo, EPDM y caucho de silicona.

55 Además, las nanopartículas con capas hidrogenadas pueden demostrar una compatibilidad mejorada con cauchos específicos. Por ejemplo, las nanopartículas que incluyen una capa de poliisopreno hidrogenado pueden demostrar una unión superior con una dispersión mejorada en una matriz de EPDM debido a la compatibilidad del isopreno

hidrogenado con el caucho EPDM. La patente de Estados Unidos número 6.689.469 de Wang describe procedimientos de hidrogenación de nanopartículas y se incorpora en el presente documento por referencia.

Además, las nanopartículas con capas de polímero pueden demostrar una compatibilidad mejorada con cauchos. Las colas de copolímero en una capa de las nanopartículas pueden formar una superficie de tipo cepillo. La composición del hospedador puede entonces difundirse entre las colas permitiendo la interacción entre el hospedador y las nanopartículas.

Las nanopartículas con una especie de la envoltura que incluye grupos siloxano pueden presentar una interacción mejorada en composiciones de caucho cargadas con sílice. Las nanopartículas con especies de la envoltura que incluyen aceites vegetales o sintéticos pueden mejorar la capacidad de procesamiento de la matriz de caucho.

10 Las nanopartículas con especies de la envoltura que incluyen piridina, carbazol, imidazol, dietilamino-estireno, pirrolidona, polietilenglicol (PEG), poldimetilsiloxano

(PDMS), poli(óxido de propileno) (PPO) y poli(propileno glicol) que se mezclan con sílice y cauchos cargados con negro de carbono han demostrado aportar propiedades mejoradas tales como G sin aumento significativo en la viscosidad Mooney.

15 Tecnología de discos duros

Las nanopartículas hidrogenadas pueden encontrar aplicación también en la tecnología de los discos duros.

Los conjuntos de unidad de disco para ordenadores incluyen tradicionalmente un disco de almacenamiento magnético montado coaxialmente alrededor de un aparato con vástago giratorio que gira a velocidades superiores a varios miles de revoluciones por minuto (rpm). Los conjuntos de unidad de disco incluyen también un cabezal magnético que escribe y lee la información en y del disco de almacenamiento magnético mientras que el disco magnético está girando. El cabezal magnético está dispuesto habitualmente al final de un brazo actuador y colocado en un espacio por encima del disco magnético. El brazo actuador puede moverse con respecto al disco magnético. El conjunto de unidad de disco está montado sobre una placa (soporte) base de disco y sellado con una placa de cubierta para formar una carcasa que protege el conjunto de unidad de disco de los contaminantes ambientales del exterior de la carcasa.

Puede producirse un daño grave para los discos magnéticos, incluyendo pérdida de información valiosa, al introducir contaminantes gaseosos y en forma de partículas en la carcasa del conjunto de unidad de disco. Para reducir o prevenir sustancialmente la introducción de contaminantes gaseosos y en forma de partículas en la carcasa de la unidad de disco, se dispone una junta de sellado flexible entre la placa (soporte) base de montaje de la unidad de disco y la carcasa del conjunto de la unidad de disco o la placa de cubierta. Normalmente, se prepara una junta de sellado perforando una junta con forma anular de una lámina de elastómero curado. La junta elastomérica obtenida se une habitualmente a la placa base del conjunto de la unidad de disco de forma mecánica, tal como fijando la junta con tornillos o adhesivos.

Geles termoplásticos

35 Las nanopartículas preparadas de acuerdo con la presente descripción, sean hidrogenadas o no hidrogenadas, también pueden mezclarse con una diversidad de elastómeros termoplásticos, tales como SEPS, SEBS, EEBS, EEPE, polipropileno, polietileno, poliestireno y mezclas de los mismos. Por ejemplo, nanopartículas con capas de isopreno hidrogenado pueden mezclarse con un termoplástico SEPS para mejorar la resistencia a la tracción y la estabilidad térmica. Estas mezclas de elastómero termoplástico y nanopartículas podrían diluirse de forma típica como es conocido en la técnica. Por ejemplo, extendedores adecuados incluyen aceites extendedores y compuestos o componentes de bajo peso molecular. Aceites extendedores adecuados incluyen aquellos bien conocidos en la técnica tal como aceites de petróleo nafténicos, aromáticos y parafínicos y aceites de silicona.

Ejemplos de compuestos o componentes orgánicos de bajo peso molecular útiles como extendedores en composiciones que contienen nanopartículas son materiales orgánicos de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en número menor de aproximadamente 20.000, por ejemplo, menor de aproximadamente 10.000, o menor de aproximadamente 5000. Aunque no existe limitación en cuando al material que puede emplearse, la siguiente es una lista de ejemplos de materiales apropiados:

(1) Agentes de ablandamiento, a saber agentes de ablandamiento de aceite aromático, nafténico y parafínico para cauchos o resinas;

50 (2) Plastificantes, a saber, plastificantes compuestos por ésteres incluyendo plastificantes ftálicos, ftálicos mixtos, ácido dibásico alifático, glicol, ácido graso, ésteres fosfóricos y esteáricos, epoxidicos, otros plastificantes para plásticos, y plastificantes de ftalato, adipato, sebacato, fosfato, poliéter y poléster para NBR;

(3) Agentes de pegajosidad, a saber, resinas de cumarona, resinas de cumarona-indeno, resinas terpénicas fenólicas, compuestos hidrocarbonados de petróleo y derivados de colofonia;

(4) Oligómeros, a saber, éter corona, oligómeros que contienen flúor, polibutenos, resinas de xileno, caucho clorado, cera de polietileno, resinas de petróleo, caucho de éster de colofonia, diacrilato de polialquilenglicol, caucho líquido (polibutadieno, caucho de estireno/butadieno, caucho de butadieno-acrilonitrilo y policloropreno), oligómeros de silicona y poli- $\alpha$ -olefinas;

5 (5) Lubricantes, a saber, lubricantes hidrocarbonados tales como parafina y cera, lubricantes de ácido graso tales como ácido graso superior e hidroxil-ácido graso, lubricantes de amida de ácido graso tales como amida de ácido graso y amida de alquilen-bis(ácido graso), lubricantes de éster tales como éster de ácido graso-alcohol inferior, éster de ácido graso-alcohol polihidroxilado y éster de ácido graso-poliglicol, lubricantes alcohólicos tales como alcohol graso, alcohol polihidroxilado, poliglicol y poliglicerol, jabones metálicos y lubricantes mixtos; y

10 (6) Compuestos hidrocarbonados de petróleo, a saber, resinas terpénicas sintéticas, resinas de compuestos hidrocarbonados aromáticos, resinas de compuestos hidrocarbonados alifáticos, resinas de petróleo alifáticas o alicíclicas, polímeros de compuestos hidrocarbonados insaturados y resinas de compuestos hidrocarbonados hidrogenados.

15 Otros materiales orgánicos de bajo peso molecular apropiados incluyen látex, emulsiones, cristales líquidos, composiciones bituminosas y fosfazenos. Uno o más de estos materiales pueden usarse como extendedores.

También pueden combinarse con composiciones de caucho que contienen sílice nanopartículas funcionalizadas en la superficie preparadas de acuerdo con la presente descripción, sean hidrogenadas o no hidrogenadas. Las nanopartículas funcionalizadas en superficie en composiciones de caucho que contienen sílice han demostrado disminuir las tasas de contracción de tales composiciones de caucho que contienen sílice. Las nanopartículas funcionalizadas pueden combinarse en composiciones de sílice en concentraciones de hasta aproximadamente 50 % en peso de la composición total, tal como hasta aproximadamente 40 % en peso, o hasta aproximadamente 30 % en peso.

#### Caucho para neumáticos

Una aplicación para compuestos de caucho con nanopartículas es en formulaciones de caucho para neumáticos.

25 Las composiciones elastoméricas vulcanizables que contienen nanopartículas se preparan mezclando un caucho y una composición de nanopartículas, con una carga de refuerzo que comprende sílice, o un negro de carbono, o una mezcla de los dos, un adyuvante de procesamiento y/o un agente de acoplamiento, un agente de curado y una cantidad eficaz de azufre para conseguir un curado satisfactorio de la composición.

30 Los cauchos ejemplo útiles con las nanopartículas descritas antes son polímeros de dieno conjugado, copolímeros o terpolímeros de monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos monovinílicos. Estos pueden utilizarse como 100 partes del caucho en el compuesto en bruto para banda de rodadura, o pueden mezclarse con cualquier caucho en bruto para banda de rodadura empleado convencionalmente que incluye caucho natural, caucho sintético y mezclas de los mismos. Tales cauchos son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen caucho de poliisopreno sintético, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de estireno-isopreno, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de butadieno-isopreno, polibutadieno, caucho de butilo, neopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de silicona, los fluoroelastómeros, caucho acrílico de etileno, caucho de etileno-propileno, terpolímero de etileno-propileno (EPDM), copolímero de etileno-acetato de vinilo, caucho de epíclorhidrina, cauchos de polietileno-propileno clorados, caucho de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno-propileno.

40 Ejemplos de cargas de sílice de refuerzo que pueden usarse en la composición elastomérica vulcanizable incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro) y silicato de calcio. Otras cargas adecuadas incluyen silicato de aluminio y silicato de magnesio. Entre éstas, son ejemplos específicos las sílices hidratadas mediante un proceso en húmedo amorfas precipitadas. La sílice puede emplearse en la cantidad de una parte a aproximadamente 100 partes por cien partes del elastómero (phr), por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 phr, o en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por cargas de este tipo. Algunas de las sílices disponibles de forma comercial que pueden usarse incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, HiSil<sup>®</sup> 190, HiSil<sup>®</sup> 210, HiSil<sup>®</sup> 215, HiSil<sup>®</sup> 233 y HiSil<sup>®</sup> 243, producidas por PPG Industries (Pittsburgh, PA). También están disponibles una serie de calidades comerciales de diferentes sílices de DeGussa Corporation (por ejemplo, VN2, VN3), Rhone Poulenc (por ejemplo, Zeosil<sup>®</sup> 1165MP0) y J.M. Huber Corporation.

55 Las nanopartículas funcionalizadas en superficie en composiciones de caucho que contienen sílice han demostrado disminuir las tasas de contracción de tales composiciones de caucho que contienen sílice. Las nanopartículas funcionalizadas pueden combinarse en composiciones de sílice en concentraciones de hasta aproximadamente 30 % en peso de la composición total, tal como hasta aproximadamente 40 % en peso, o hasta aproximadamente 50 % en peso.

El caucho puede combinarse con todas las formas de negro de carbono y, opcionalmente, además con sílice. El negro de carbono puede estar presente en cantidades que varían de una phr a 100 phr. El negro de carbono puede

incluir cualquiera de los negros de carbono disponibles habitualmente y producidos de forma comercial, tales como los que tienen una superficie específica de al menos 20 m<sup>2</sup>/g o al menos 35m<sup>2</sup>/g hasta 200m<sup>2</sup>/g o superior. Entre los negros de carbono útiles están negro de horno, negros de canal y negros de humo. En la preparación de composiciones de negro de carbono puede usarse una mezcla de dos o más de los anteriores negros de carbono.

5 Los negros de carbono adecuados típicos son N-110, N-220, N-339, N-330, N-352, N-550, N-660, como se designan por la norma ASTM D-1765-82a.

Pueden usarse determinadas cargas adicionales incluyendo cargas minerales, tales como arcilla, talco, hidrato de aluminio, hidróxido de aluminio y mica. Las cargas adicionales anteriores son opcionales y pueden usarse en la cantidad de aproximadamente 0,5 phr a aproximadamente 100.

10 Se conocen numerosos agentes de acoplamiento y agentes de compatibilización para su uso en la combinación de sílice y caucho. Entre los agentes de compatibilización y de acoplamiento a base de sílice se incluyen agentes de acoplamiento de silano que contienen componentes de polisulfuro, o estructuras tales como, por ejemplo, polisulfuros de trialcoxiorganosilano, que contienen de 2 a 8 átomos de azufre en un puente de polisulfuro tales como, por ejemplo, tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo) (Si69), disulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo) (Si75) y los alquilalcoxisilanos tales como octiltriethoxisilano y hexiltrimetoxisilano.

15 Los expertos en la técnica entienden fácilmente que la composición de caucho se combinará por procedimientos conocidos de forma general en la técnica de combinación de caucho, tales como mezclado de los diversos polímero(s) vulcanizable(s) con diversos materiales aditivos usados comúnmente tales como, por ejemplo, agentes de curado, aditivos de procesamiento activadores, retardadores y aceleradores, tales como aceites, resinas, incluyendo resinas de pegajosidad, plastificantes, pigmentos, cargas adicionales, ácido graso, óxido de cinc, ceras, antioxidantes, antiozonizantes y agentes peptizantes. Tal como lo conocen los expertos en la técnica, dependiendo del uso pretendido del material de azufre vulcanizable y de azufre vulcanizado (cauchos), los aditivos mencionados anteriormente se seleccionan y se usan comúnmente en cantidades convencionales.

Plásticos técnicos y otros

25 De igual modo, las nanopartículas pueden añadirse en materiales plásticos típicos, incluyendo polietileno, polipropileno, poliestireno, policarbonato, nailon y poliimidas para, por ejemplo, mejorar la resistencia al impacto, la resistencia a la tracción o las propiedades de amortiguación.

Naturalmente, las nanopartículas de la presente invención también son adecuadas para otras aplicaciones existentes en la actualidad para nanopartículas, incluyendo el campo médico, por ejemplo, la liberación de medicamentos y aplicaciones en la sangre, tecnologías de la información, por ejemplo, ordenadores cuánticos y puntos, investigación aeronáutica y espacial, energía, por ejemplo, refinado de petróleo y lubricantes.

30 Bancadas para motores

Otra aplicación para tales cauchos se da en situaciones que requieren propiedades de amortiguación superiores, tales como en bancadas para motores y tubos flexibles (por ejemplo, tubos flexibles para aire acondicionado). Los compuestos de caucho de alta resistencia mecánica, excelentes propiedades de amortiguación y fuerte resistencia a la fluencia son demandados por los fabricantes de bancadas para motores. En las bancadas de los motores, un caucho, debido a que la mayor parte de su vida se encuentra en una posición compactada y caliente, requiere muy buenas características. La utilización de las nanopartículas dentro de formulaciones de caucho seleccionadas puede mejorar las características de los compuestos de caucho.

40 La presente invención se describirá ahora con referencia a ejemplos no limitantes. Los siguientes ejemplos y tablas se presentan únicamente con fines ilustrativos y no se interpretarán en un sentido limitante.

### Ejemplos

Para los siguientes ejemplos se usó como recipiente de reacción un frasco de vidrio purgado con nitrógeno de 0,8 litros con un revestimiento interno con septo y un tapón de rosca perforado. También se usaron 1,3-butadieno (22 % en peso en hexano), estireno (33 % en peso en hexano), hexano, n-butil litio (1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,60 M en hexano, almacenado sobre hidruro de calcio) y solución de BHT en hexano. Los reaccionantes disponibles de forma comercial se obtuvieron de Aldrich y Gelest Inc. (Morrisville, PA) y se secaron sobre tamices moleculares (3A).

Ejemplo 1: Nanopartículas funcionalizadas con 4-[2-triclorosilil]etilpiridina

50 Se añadieron al reactor 49 g de hexano, 62 g de estireno al 34 % en peso y 9 ml de Stereon 730AC al 5% (poliestireno-b-polibutadieno: estireno 30,6%, vinilo 8,8%, Mn 134 kg/mol). El reactor se cargó seguidamente con 1,6 ml de sec-butil litio 1,4 M a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 1 hora, se añadieron a la carga 0,1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M y 111 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso. Después de 1 día, se añadieron a la carga 39 g de estireno al 33 % en peso y se agitó durante una noche. Se añadieron al reactor 2 ml de divinilbenceno (DVB). Después de aproximadamente 3 horas, se añadieron al polímero en solución (cemento) 1,5 ml

de 4-[2-triclorosilil]etilpiridina al 17,5% y se agitó durante una noche. El cemento se coaguló en isopropanol y se secó a vacío.

5 El tamaño de partículas se determinó por un procedimiento de promedio en número visualizando una SEM como se muestra en la Figura 1. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 50 nm. Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 58,4/3,1/38,5, respectivamente, basada en el peso de partículas no funcionalizadas. El porcentaje en peso del grupo funcional 4-[2-triclorosilil]etilpiridina fue de aproximadamente 0,43% basado en la composición total de nanopartículas.

#### Ejemplo 2: Nanopartículas funcionalizadas con 9-vinilcarbazol

10 Se añadieron al reactor 49 g de hexano, 62 g de estireno al 34 % en peso y 9 ml de Stereon 730AC al 5% (poliestireno-b-polibutadieno: estireno 30,6%, vinilo 8,8%, Mn 134 kg/mol). El reactor se cargó seguidamente con 1,6 ml de sec-butil litio 1,4 M a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 1 hora, se añadieron a la carga 0,1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M y 111 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso. Después de 1 día, se añadieron a la carga 40 g de estireno al 33 % en peso. Después de aproximadamente 6 horas, se añadieron al reactor 2 ml de divinilbenceno (DVB) y se agitó durante una noche. Se añadieron al polímero en solución (cemento) 30 ml de 9-vinilcarbazol 0,1 M y se agitó durante 2 días. El cemento se coaguló en isopropanol y se secó a vacío. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 50 nm. Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 58,4/3,1/38,5, respectivamente, basada en el peso de partículas no funcionalizadas. El porcentaje en peso del grupo funcional 9-vinilcarbazol fue menor del 0,95% basado en la composición total de nanopartículas.

#### Ejemplo 3: Nanopartículas funcionalizadas con 1-vinilimidazol

20 Se añadieron al reactor 49 g de hexano, 72 g de estireno al 34 % en peso y 9 ml de Stereon 730AC al 5% (poliestireno-b-polibutadieno: estireno 30,6%, vinilo 8,8%, Mn 134 kg/mol). El reactor se cargó seguidamente con 1,6 ml de sec-butil litio 1,4 M a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 1 hora, se añadieron a la carga 0,1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M y 111 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso. Después de 1 día, se añadieron a la carga 38 g de estireno al 33 % en peso. Después de aproximadamente 6 horas, se añadieron al reactor 2 ml de divinilbenceno (DVB) y se agitó durante una noche. Se añadieron al polímero en solución (cemento) 30 ml de 1-vinilcarbazol 0,1 M y se agitó durante 2 días. El cemento se coaguló en isopropanol y se secó a vacío. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 50 nm. Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 60/3/37, respectivamente, basada en el peso de partículas no funcionalizadas. El porcentaje en peso del grupo funcional 1-vinilcarbazol fue menor del 0,43% basado en la composición total de nanopartículas.

#### 30 Ejemplo 4: Nanopartículas funcionalizadas con p-dietilaminoestireno

Se añadieron al reactor 49 g de hexano, 62 g de estireno al 34 % en peso y 9 ml de Stereon 730AC al 5% (poliestireno-b-polibutadieno: estireno 30,6%, vinilo 8,8%, Mn 134 kg/mol). El reactor se cargó seguidamente con 1,6 ml de sec-butil litio 1,4 M a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 1 hora, se añadieron a la carga 0,1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M y 111 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso. Después de 1 día, se añadieron a la carga 30 g de estireno al 33 % en peso. Después de aproximadamente 3 horas, se añadieron al reactor 2 ml de divinilbenceno (DVB) y se agitó durante una noche. Se añadieron 2 ml de p-dietilaminoestireno al polímero en solución (cemento) y se agitó durante 1 día. El cemento se coaguló en isopropanol y se secó a vacío. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 50 nm. Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 56/4/40, respectivamente, basada en el peso de partículas no funcionalizadas. El porcentaje en peso del grupo funcional p-dietilaminoestireno fue de aproximadamente 3% basado en la composición total de nanopartículas.

#### Ejemplo 5: Nanopartículas funcionalizadas con tetraquis[(N-(1-etil)-2-pirrolidona)-dimetilsiloxi]

45 Se añadieron al reactor 49 g de hexano, 62 g de estireno al 34 % en peso y 9 ml de Stereon 730AC al 5% (poliestireno-b-polibutadieno: estireno 30,6%, vinilo 8,8%, Mn 134 kg/mol). El reactor se cargó seguidamente con 1,6 ml de sec-butil litio 1,4 M a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 1 hora, se añadieron a la carga 0,1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M y 111 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso. Después de 1 día, se añadieron a la carga 40 g de estireno al 33 % en peso. Después de aproximadamente 3 horas, se añadieron al reactor 2 ml de divinilbenceno (DVB) y se agitó durante una noche. Se añadieron al polímero en solución (cemento) 16 ml de tetraquis[(N-(1-etil)-2-pirrolidona)-dimetilsiloxi] 0,1 M y se agitó durante una noche. El cemento se coaguló en isopropanol y se secó a vacío. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 50 nm. Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 58,4/3,1/38,5, respectivamente, basada en el peso de partículas no funcionalizadas. El porcentaje en peso del grupo funcional tetraquis[(N-(1-etil)-2-pirrolidona)-dimetilsiloxi] fue de aproximadamente 1,95%, basado en la composición total de nanopartículas.

#### Ejemplo 6: Nanopartículas funcionalizadas con N-vinilcarbazol

55 Se añadieron al reactor 45 g de hexano, 68 g de estireno al 34 % en peso y 2,5 ml de Stereon 730AC al 5% (poliestireno-b-polibutadieno: estireno 30,6%, vinilo 8,8%, Mn 134 kg/mol). El reactor se cargó seguidamente con 1,4 ml de sec-butil litio 1,4 M a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 2 hora, se añadieron a la carga 0,1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M y 111 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso y se agitó durante una noche.

Se añadieron entonces a la carga 40 g de estireno al 33 % en peso. Después de aproximadamente 2 horas, se añadieron al reactor 2 ml de divinilbenceno (DVB) y se agitó durante 3 horas. Se añadieron al polímero en solución (cemento) 40 ml de N-vinilcarbazol 0,1 M y se agitó durante 2 días. El cemento se coaguló en isopropanol y se secó a vacío. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 50 nm. Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 60/3/37, respectivamente, basada en el peso de partículas no funcionalizadas. El porcentaje en peso del grupo funcional N-vinilcarbazol fue de aproximadamente 0,95% basado en la composición total de nanopartículas.

Ejemplo 7: Nanopartículas funcionalizadas con tetraquis[(N-(1-etil)-2-pirrolidona)-dimetilsiloxi]

Se añadieron al reactor 49 g de hexano, 60 g de estireno al 34 % en peso y 9 ml de Stereon 730AC al 5% (poliestireno-b-polibutadieno: estireno 30,6%, vinilo 8,8%, Mn 134 kg/mol). El reactor se cargó seguidamente con 1,6 ml de sec-butil litio 1,4 M a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 12 horas, se añadieron a la carga 0,1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M, 14 g de estireno al 34 % en peso y 24 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso. Después de aproximadamente 2 horas, se cargaron de forma gradual dos adiciones de 17 g de estireno al 33 % en peso y 44 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso. Después de agitar durante 1 día, se añadieron al polímero en solución (cemento) 15 ml de tetraquis[(N-(1-etil)-2-pirrolidona)-dimetilsiloxi] 0,1 M y se agitó durante una noche. El cemento se coaguló en isopropanol y se secó a vacío.

El tamaño de partículas se determinó por un procedimiento de promedio en número visualizando una SEM como se muestra en la Figura 2. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 100 nm. Las partículas de estireno/BD tuvieron una distribución en peso de 74/26, respectivamente, basada en el peso de partículas no funcionalizadas. El porcentaje en peso del grupo funcional tetraquis[(N-(1-etil)-2-pirrolidona)-dimetilsiloxi] fue de aproximadamente 2%, basado en la composición total de nanopartículas.

Ejemplo 1A: Nanopartículas formando primero el núcleo no funcional

Se añadieron al reactor 300 g de hexano, 20 g de estireno al 33 % en peso y 5 ml de dibloque de poliestireno-polibutadieno al 10% (contenido en estireno 24,2%, vinilo 9,2% y Mn 67 kg/mol). A continuación, se cargó el reactor con 1 ml de DVB, 2 ml de butil litio 1,6 M y 1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de aproximadamente 10 minutos, se añadieron a la carga 30 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso y 2 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de 4 horas a temperatura ambiente, el polímero en solución (cemento) se terminó con isopropanol y se coaguló en isopropanol y se secó a vacío.

El tamaño de partículas se determinó por un procedimiento de promedio en número visualizando una fotografía SEM como se muestra en la Figura 3. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 0,6-0,8 µm. Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 46,8/6,4/46,8, respectivamente.

Ejemplo 2A. Síntesis de partículas con una envoltura funcionalizada con PEG.

Se añadieron al reactor 300 g de hexano, 20 g de estireno al 33 % en peso y 5 ml de dibloque de poliestireno-polibutadieno al 10% (contenido en estireno 24,2%, vinilo 9,2% y Mn 67 kg/mol). A continuación, se cargó el reactor con 1 ml de DVB, 2 ml de butil litio 1,6 M y 1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de aproximadamente 10 minutos, se añadieron a la carga 30 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso y 2 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de aproximadamente 4 horas a temperatura ambiente, se añadieron a los cementos durante 30 minutos 5 ml de solución de compuesto en bruto diglicidil éter de poli(etilenglicol) (PEG-EO2, Mn=526 g/mol). La solución en bruto de PEG-E02 (1M) se preparó en tolueno y se trató con un tamiz molecular. Después de blanquearse el color de la solución, las partículas se coagularon con isopropanol y se secaron a vacío. El peso del producto aumentó aproximadamente un 15% comparado con las partículas no funcionales sintetizadas en el Ejemplo 1A. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 0,6-0,8 µm. Las partículas de estireno/DVB/BD/PEG tuvieron una distribución en peso de 39,5/5,3/39,5/15,7, respectivamente.

Ejemplo 3A. Síntesis de partículas con una envoltura funcionalizada con PDMS.

Se añadieron al reactor 300 g de hexano, 20 g de estireno al 33 % en peso y 5 ml de dibloque de poliestireno-polibutadieno al 10% (contenido en estireno 24,2%, vinilo 9,2% y Mn 67 kg/mol). A continuación, se cargó el reactor con 1 ml de DVB, 2 ml de butil litio 1,6 M y 1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de aproximadamente 10 minutos, se añadieron a la carga 30 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso y 2 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de aproximadamente 4 horas a temperatura ambiente, se añadieron a los cementos durante aproximadamente 1 hora 5 ml de solución en bruto de hexametildiclorotrisiloxano (D3). Las partículas se coagularon con isopropanol y se secaron a vacío. La solución de D3 en bruto se preparó en hexano y se trató con un tamiz molecular. El peso del producto aumentó aproximadamente un 6,7% comparado con las partículas no funcionales sintetizadas en el Ejemplo 1A. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 0,6-0,8 µm. Las partículas de estireno/DVB/BD/D3 tuvieron una distribución en peso de 34,6/4,7/34,6/26,1, respectivamente.

Ejemplo 4A. Síntesis de partículas con una envoltura funcionalizada con PPO.

Se añadieron a un reactor 300 g de hexano, 20 g de estireno al 33 % en peso y 5 ml de dibloque de poliestireno-polibutadieno al 10%. A continuación, se cargó el reactor con 1 ml de DVB, 2 ml de butil litio 1,6 M y 1 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de aproximadamente 10 minutos, se añadieron a la carga 30 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso y 2 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M. Después de aproximadamente 4 horas a temperatura ambiente, se añadieron a los cementos durante 40 minutos 5 ml de solución de compuesto en bruto diglicidil éter de poli(óxido de propileno) (PPO-EO2, Mn=640 g/mol). La solución en bruto de PPO-EO2 (1M) se preparó en tolueno y se trató con un tamiz molecular. Las partículas se coagularon con isopropanol y se secaron a vacío. El peso del producto aumentó aproximadamente un 20% comparado con las partículas no funcionales sintetizadas en el Ejemplo 1A. El tamaño de partículas fue de aproximadamente 0,6-0,8 µm. Las partículas de estireno/DVB/BD/PPO tuvieron una distribución en peso de 38,2/5,2/38,2/18,4, respectivamente.

Ejemplo 1B. Síntesis de nanopartículas formando primero el núcleo no funcional

A un frasco de vidrio purgado con nitrógeno de 0,8 litros se añadieron 300 g de hexano, 20 ml de THF, 20 g de estireno al 33 % en peso, 10 ml de dibloque de PS-PB al 10% (S730AC) y 0,6 ml de DVB al 50 % en peso. El reactor se cargó con 0,5 ml de butil litio 1,6 M. En 5 minutos, se añadieron a la carga 5,5 ml de DVB al 50 % en peso y se agitó a temperatura ambiente. Después de 30 minutos, se añadieron a la carga 20 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso y 1 ml de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina 1 M (TMEDA). Después de agitar a temperatura ambiente durante un día, los cementos se coagularon en isopropanol (IPA) y se secaron a vacío.

Las partículas de estireno/DVB/BD tuvieron una distribución en peso de 49/18/33, respectivamente.

Ejemplo 2B. Síntesis de nanopartículas de SBR con cepillos de aceite de ricino (envoltura).

A un frasco de vidrio purgado con nitrógeno de 0,8 litros se añadieron 300 g de hexano, 20 ml de THF, 20 g de estireno al 33 % en peso, 10 ml de dibloque de PS-PB al 10% (S730AC) y 0,6 ml de DVB al 50 % en peso. El reactor se cargó con 0,5 ml de butil litio 1,6 M. En 5 minutos, se añadieron a la carga 5,5 ml de DVB al 50 % en peso y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, se añadieron a la carga 20 g de 1,3-butadieno al 22 % en peso y 1 ml de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina 1 M (TMEDA). Después de agitar a temperatura ambiente durante un día, se añadieron a la carga 6 ml de glicidil éter de aceite de ricino (10 % en peso en hexano). Después de 4 horas, los cementos se coagularon en IPA y se secaron a vacío.

Las partículas de estireno/DVB/BD/COGE tuvieron una distribución en peso de 48/17/32/3, respectivamente.

Ejemplos de combinaciones de caucho 9-24

Las Tablas 1 y 2 muestran la formulación general de composición de negro de carbono y sílice. El Ejemplo 8 era un ejemplo control, combinado de acuerdo con la formulación de la Tabla 1. Los Ejemplos 9-15 se combinaron de acuerdo con la formulación de la Tabla 1, salvo que las nanopartículas de los Ejemplos 1-7 se usaron para reemplazar 10 phr (por cien partes de caucho) del polímero SBR. El Ejemplo 16 era un ejemplo control, combinado de acuerdo con la formulación de la Tabla 2. Los Ejemplos 17-23 se combinaron de acuerdo con la formulación de la Tabla 2, salvo que las nanopartículas de los Ejemplos 1-7 se usaron para reemplazar 10 phr (por cien partes de caucho) del polímero SBR en los Ejemplos 17-23. Las 10 phr de nanopartículas constituían el 5,7% en peso de las composiciones cargadas con negro de carbono y 4,7% en peso de composiciones cargadas con sílice. Las Tablas 3 y 4 resumen la caracterización de las nanopartículas funcionalizadas y sus propiedades de los compuestos.

Tabla 1. Formulación cargada con negro de carbono

	Composición	phr	Condiciones de mezclado
<b>Mezclas madre</b>	SBR <sup>1</sup>	100	Mezclador: 300 g Brabender
	Negro de carbono (N343)	50	
	Aceite Aromático	15	Temperatura inicial 110 °C
	Óxido de zinc	3,0	
	Resina hidrocarbonada (agentes de pegajosidad)	2,0	
	Santoflex 13 (antioxidantes)	0,95	0,5 min cargar aceite y negro de carbono
	Ácido esteárico	2,0	
	Cera	1,0	5,0 min gota de muestra para análisis

ES 2 527 600 T3

	Composición	p/hr	Condiciones de mezclado
<b>Carga final</b>	Azufre	1,3	Temperatura inicial 75 °C
	Ciclohexil-benzotiazol	1,4	0 s cargar compuesto en bruto madre
	Difenilguanidina (acelerador)	0,20	30 s cargar agente de curado y aceleradores 1,25 min gota de muestra para análisis
<sup>1</sup> Nombre comercial HX263 de Firestone Polymers [estireno 23,8%, vinilo 13%, cis 35%, trans 52% y Mw 261 kg/mol, Mw/Mn 2,30]			

Tabla 2. Formulación cargada con sílice

	Composición	p/hr	Condiciones de mezclado
<b>Mezcla madre</b>	SBR <sup>1</sup>	100	Mezclador: 300 g Brabender
	Carga de sílice precipitada (HISIL 190G)	70	Velocidad de Agitación: 60 rpm
	Aceite Aromático	30	
	Cera	1,5	Temperatura inicial 110 °C
	Ácido esteárico	2,0	0 min cargar polímeros
	Santoflex 13 (antioxidantes)	0,95	0,5 min cargar aceite y negro de carbono
	Si 69 (Agente de acoplamiento de silano)	8	5,0 min gota
	<b>Etapas de relaminado</b>		
<b>Carga final</b>	N-(ciclohexiltio)ftalimida (retardador)	0,25	
	Azufre	1,7	Temperatura inicial 75 °C
	Óxido de zinc	2,5	0 s cargar compuesto en bruto madre
	Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida (acelerador)	1,50	30 s cargar agente de curado y aceleradores
	Difenilguanidina (acelerador)	0,5	75 s gota
<sup>1</sup> Nombre comercial HX263 de Firestone Polymers [estireno 23,8%, vinilo 13%, cis 35%, trans 52% y Mw 261 kg/mol, Mw/Mn 2,30]			

Tabla 3. Propiedades de composiciones cargadas con negro de carbono-silíce con nanopartículas

Funcionalidad	Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15	16
		Control	Piridina(1)	Carbazol(2)	Imidazol(3)	Diethylamino-estireno(4)	Pirrolidona(5)	Carbazol(6)	Pirrolidona(7)
DYNASTAT (0 °C)	K** (lbf/in):	273,554	469,583	424,529	469,981	428,610	419,288	451,645	689,207
	K**	75,921	131,896	118,751	129,382	120,846	114,539	122,879	163,698
	(lbf/in): tanδ:	0,278	0,281	0,280	0,275	0,282	0,273	0,272	0,238
DYNASTAT (50 °C)	K' (lbf/in):	143,397	182,920	174,747	177,977	174,218	169,874	181,227	244,313
	K' (lbf/in):	28,826	42,837	40,853	41,659	41,383	38,811	41,032	63,537
	K' (lbf/in): tanδ:	0,201	0,234	0,234	0,234	0,238	0,228	0,226	0,260
MOONEY (130 °C)	ML1+4 (MU)	42,1	40,6	40,6	39,7	40,1	38,5	41,2	38,9
	M50 (MPa)	0,9	0,94	0,95	0,96	0,96	0,98	0,99	0,94
TRACCIÓN DEL ANILLO (100 °C)	M300 (MPa)	6,11	6,45	6,68	6,54	6,44	6,66	6,68	6,07
	Máximo esfuerzo (MPa)	84	8,91	9,31	9,68	8,93	8,5	9,23	8,98
	Máxima deformación (%)	380,5	387,8	390,0	412,0	392,6	365,5	389,4	413,3
	M50 (MPa)	1,26	1,58	1,57	1,5	1,5	1,54	1,6	1,79
TRACCIÓN DEL ANILLO (23 °C)	M300 (MPa)	8,3	9,09	9,32	8,91	8,69	9,11	9,19	8,82
	Máximo esfuerzo (MPa)	19,6	19,28	19,55	19,29	18,54	19,28	20,12	18,3
	Máxima deformación (%)	569,9	569,3	561,5	576,9	565,5	562,7	582,5	569,2
	G' (MPa) @ 5%, 5 Hz:	2,259	3,050	2,887	2,934	2,872	2,777	2,860	3,966
Barrido de deformación (25 °C,	G'' (MPa) @ 5%, 5 Hz:	0,533	0,788	0,743	0,764	0,757	0,721	0,726	1,022
	tanδ @ 5%, 5 Hz:	0,236	0,258	0,257	0,260	0,264	0,260	0,254	0,258
	ΔG' (MPa) [0,25-14%]	2,146	3,800	3,407	3,590	3,545	3,271	3,257	5,561

\*K' y K'' son los módulos de compresión dinámica

Tabla 4. Propiedades de composiciones de caucho cargadas con sílice con nanopartículas

Funcionalidad	Ejemplo	17	18	19	20	21	22	23	24
		Control	Piridina(1)	Carbazol(2)	Imidazol(3)	Dietilamino-estireno(4)	Pirrolidona(5)	Carbazol(6)	Pirrolidona(7)
<b>DYNASTAT (0 °C)</b>	K' (lbf/in):	549,765	1100,815	847,814	846,947	870,433	888,472	883,497	1059,119
	K'' (lbf/in):	119,826	214,393	176,802	179,159	180,841	182,438	180,149	198,185
	tanδ:	0,218	0,195	0,209	0,211	0,208	0,205	0,204	0,187
<b>DYNASTAT (50 °C)</b>	K' (lbf/in):	269,790	342,708	325,480	310,518	321,890	331,227	331,382	377,295
	K' (lbf/in):	46,188	76,988	64,532	61,547	65,136	64,834	65,529	79,203
	tanδ:	0,171	0,225	0,198	0,198	0,202	0,196	0,197	0,210
<b>MOONEY (130 °C)</b>	ML1+4 (MU)	45,3	44,7	45,4	44,5	44,8	43,4	45,4	45,2
	M50 (MPa)	1,0	1,11	1,17	1,14	1,13	1,14	1,17	1,14
<b>TRACCIÓN DEL ANILLO (100 °C)</b>	M300 (MPa)		6,09		6,71	6,50	6,53	6,89	6,56
	Máximo esfuerzo (MPa)	9,33	9,44	11,62	11,04	10,39	11,92	12,06	11,95
	Máxima deformación (%)	422,6	423,2	450,4	440,5	430,4	470,6	460,4	473,1
<b>TRACCIÓN DEL ANILLO (23 °C)</b>	M50 (MPa)	1,21	1,51	1,38	1,37	1,38	1,39	1,41	1,46
	M300 (MPa)	6,96	7,60	7,78	7,60	7,52	7,42	7,87	8,03
	Máximo esfuerzo (MPa)	18,99	18,13	19,19	18,88	18,01	18,14	18,65	19,04
<b>Barrido de deformación (25 °C,</b>	Máxima deformación (%)	602,7	574,9	577,3	582,1	569,2	577,82	567,8	580,5
	G' (MPa) @ 5%, 5 Hz:	4,329	5,567	4,980	5,069	4,884	5,224	5,369	5,614
	G'' (MPa) @ 5%, 5 Hz:	0,888	1,466	1,202	1,234	1,234	1,282	1,262	1,415
<b>Ejemplos de combinaciones de caucho 5A-9A</b>	tanδ @ 5%, 5 Hz:	0,205	0,263	0,241	0,243	0,253	0,245	0,235	0,252
	ΔG' (MPa) [0,25-14%]	4,865	8,875	7,079	7,346	7,389	7,841	7,867	9,230

## ES 2 527 600 T3

La Tabla 1A muestra la formulación de la composición de sílice general. El Ejemplo 9A siguiente es un ejemplo control que usa la formulación de sílice listada en la Tabla 1A. Los Ejemplos 5A-8A son combinaciones de acuerdo con la formulación de la Tabla 1A salvo porque se usaron nanopartículas de los Ejemplos 1A-4A para reemplazar 15 phr del polímero SBR. Las 15 phr de nanopartículas constituyen el 7% en peso de las composiciones cargadas con sílice. La Tabla 2A resume las propiedades del compuesto.

5

Tabla 1A. Formulación del compuesto con sílice

	Composición	phr	Condiciones de mezclado
<b>Mezcla madre</b>	SBR <sup>1</sup>	100	Mezclador: 300 g Brabender
	Carga de sílice precipitada	70	Velocidad de Agitación: 60 rpm
	Aceite Aromático	30	Temperatura inicial 110 °C
	Cera	1,5	0 min cargar polímeros
	Ácido esteárico	2,0	0,5 min cargar aceite y negro de carbono
	Santoflex 13 (antioxidantes)	0,95	
	Si 69 (Agente de acoplamiento de silano)	8	5,0 min gota
<b>Etapas de relaminado</b>			Temperatura inicial 110 °C 0 min cargar compuestos brutos 5,0 min gota
<b>Carga final</b>	Óxido de zinc	2,5	Temperatura inicial 75 °C
	N-(ciclohexiltio)ftalimida (retardador)	0,25	0 s cargar compuesto en bruto madre
	Azufre	1,7	30 s cargar agente de curado y aceleradores
	Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida (acelerador)	1,50	
	Difenilguanidina (acelerador)	0,5	75 s gota

<sup>1</sup>Nombre comercial HX263 de Firestone Polymers [estireno 23,8%, vinilo 13%, cis 35%, trans 52% y Mw 261 kg/mol, Mw/Mn 2,30]

Tabla 2A. Propiedades de composiciones de caucho cargadas con sílice con nanopartículas

Ejemplo		5A	6A	7A	8A	9A
Funcionalidad		PEG (2A)	PDMS (3A)	PPO (4A)	ninguno (1A)	Control
<b>MOONEY (130 °C)</b>	ML1+4 (MU):	54	53,5	53,7	51,7	52
	t5 (min):	46,27	49,92	44,28	50,13	48,77
<b>R-TENSIÓN (100 °C)</b>	M50	1,19	1,15	1,2	1,08	0,98
	M300	8,3	7,54	8,09	6,57	6,08
	Tb (MPa)	7,83	8,31	8,7	7,37	8,35
	Eb (%)	293	335	324	335	385
<b>R-TENSIÓN (23 °C)</b>	M50	1,67	1,56	1,72	1,62	1,22
	M300	10,49	9,48	10,41	8,88	7,29
	Tb (MPa)	17,99	15,92	17,69	16,08	18,3
	Eb (%)	495	474	489	495	573

Ejemplo		5A	6A	7A	8A	9A
Funcionalidad		PEG (2A)	PDMS (3A)	PPO (4A)	ninguno (1A)	Control
<b>Barrido de deformación (25 °C) 5%, 5Hz</b>	G' (MPa)	5,04	4,72	4,91	5,16	3,93
	G'' (MPa)	1,14	1,09	1,14	1,22	0,81
	tanδ	0,23	0,23	0,23	0,24	0,21
	<b>5Hz, [0,14-15%]</b>	ΔG' (MPa)	6,35	5,86	6,36	7,06
<b>Barrido de Temperatura</b>	Tg ( °C)	-42	-42	-41	-42	-43
<b>Tracción en húmedo</b>	STANLEY LONDON	66	64	66	66	64

**Ejemplo 3B-5B: Combinación de caucho**

Las nanopartículas con cepillos de aceite de ricino se sintetizaron como se describe en el Ejemplo 2B y se combinaron en una matriz de caucho SBR con carga de sílice. También se combinaron ejemplos sin nanopartículas y con nanopartículas no funcionalizadas.

- 5 En el Ejemplo 3B, se usó como control un matriz de 100 phr de HX263 SBR. En el Ejemplo 4B, las nanopartículas no funcionalizadas sintetizadas en el Ejemplo 1B reemplazaron a 15 partes del polímero de matriz de SBR (7 % en peso basado en el compuesto total). En el Ejemplo 5B las nanopartículas con envoltura de aceite de ricino (cepillos) reemplazaron a 15 partes del polímero de matriz de SBR (7 % en peso basado en el compuesto total).

10 La Tabla 1B muestra la formulación de compuesto de sílice y caucho. La Tabla 2B resume las propiedades del compuesto.

Tabla 1B. Formulación del compuesto con sílice

	Composición	phr	Condiciones de mezclado
<b>Mezcla madre</b>	SBR/nanopartículas <sup>1</sup>	100	Mezclador: 300 g Brabender
	Carga de sílice precipitada	70	Velocidad de Agitación: 60 rpm
	Aceite Aromático	30	
	Cera	1,5	Temperatura inicial 110 °C
	Ácido esteárico	2,0	0 min cargar polímeros
	Santoflex 13 (antioxidantes)	0,95	0,5 min cargar aceite y sílice
	Si 69 (Agente de acoplamiento de silano)	8	5,0 min gota
<b>Etapas de relaminado</b>			Temperatura inicial 110 °C
			0 min cargar compuestos brutos
			5,0 min gota
<b>Carga final</b>	Azufre	1,7	
	N-(ciclohexiltio)ftalimida (retardador)	0,25	Temperatura inicial 75 °C
	Óxido de zinc	2,5	0 s cargar compuesto en bruto madre
	Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida (acelerador)	1,50	30 s cargar agente de curado y aceleradores
	Difenilguanidina (acelerador)	0,5	75 s gota

<sup>1</sup>SBR Nombre comercial HX263 de Firestone Polymers [estireno 23,8%, vinilo 13%, cis 35%, trans 52% y Mw 261 kg/mol, Mw/Mn 2,30]

Tabla 2B. Propiedades de composiciones de caucho cargadas con sílice con nanopartículas

<b>EJEMPLO:</b>	<b>3B</b>	<b>4B</b>	<b>5B</b>
<b>Nanopartículas (15 phr)</b>	0	1B	2B
<b>Cepillos</b>		ninguno	aceite de ricino
<b>MOONEY (130 °C)</b>			
<b>ML1+4 (MU):</b>	44,6	50,9	51
<b>TRACCIÓN DEL ANILLO (100 °C)</b>			
<b>M50 (MPa)</b>	0,97	0,93	1,08
<b>M300 (MPa)</b>	5,78	5,76	6,79
<b>Máximo esfuerzo (MPa)</b>	7,52	7,49	8,68
<b>Máxima deformación (%)</b>	365,0	369,0	364,0
<b>TRACCIÓN DEL ANILLO (23 °C)</b>			
<b>M50 (MPa)</b>	1,16	1,26	1,35
<b>M300 (MPa)</b>	6,84	7,06	7,89
<b>Máximo esfuerzo (MPa)</b>	17,5	15,8	16,3
<b>Máxima deformación (%)</b>	569,0	530,0	501,0
<b>DUREZA SHORE A</b>			
<b>Shore A a 25C:</b>	57,3	57,8	55,8
<b>Shore A a 100C:</b>	52,6	52,6	52,6
<b>Barrido de deformación (25 °C,</b>			
<b>G' (MPa) @ 5%, 5 Hz:</b>	4,239	4,874	4,356
<b>G'' (MPa) @ 5%, 5 Hz:</b>	0,839	1,315	1,124
<b>tanδ @ 5%, 5 Hz:</b>	0,198	0,270	0,258
<b>ΔG' (MPa) [0,25-14%]</b>	4,395	5,576	4,184
<b>DYNASTAT (0' °C, FINAL)</b>			
<b>% Desplazamiento:</b>	1,641	0,957	0,940
<b>K' (lbf/in):</b>	538,595	922,927	935,560
<b>K'' (lbf/in):</b>	116,288	198,960	218,603
<b>tanδ:</b>	0,216	0,216	0,234
<b>DYNASTAT (50' °C, FINAL)</b>			
<b>% Desplazamiento:</b>	3,235	3,592	3,518
<b>K' (lbf/in):</b>	275,349	246,581	253,019
<b>K'' (lbf/in):</b>		50,568	44,122
<b>tanδ:</b>	0,169	0,205	0,174

Esta descripción escrita expone el mejor modo de la invención y describe la invención para que un experto en la técnica prepare y use la invención presentando determinadas realizaciones. El ámbito patentable de la invención se define por las reivindicaciones, y puede incluir otras realizaciones que se les ocurran a los expertos en la técnica.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de síntesis de una nanopartícula con núcleo-envoltura, que comprende las etapas de:
 

proporcionar una semilla polimérica en un disolvente, incluyendo la semilla un monómero monovinílico reticulado con un agente de reticulación para formar el núcleo de la nanopartícula, teniendo el núcleo un diámetro medio de aproximadamente 5 nanómetros a aproximadamente 10.000 nanómetros, y teniendo el núcleo cadenas poliméricas con extremos latentes;

añadir un estabilizador para estabilizar la semilla y evitar que la semilla precipite en la solución; y

inyectar y/o polimerizar una especie de la envoltura sobre los extremos latentes del núcleo para formar la envoltura de la nanopartícula.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la semilla se forma polimerizando el monómero monovinílico usando un iniciador, y reticulando el polímero resultante con un agente de reticulación de monómero multivinílico.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la especie de la envoltura es un polímero preformado.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el agente de reticulación y un iniciador aniónico se añaden en una carga al disolvente hidrocarbonado, monómero monovinílico y estabilizador.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, con la condición de que para sintetizar la semilla no se use polimerización en emulsión.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el núcleo tiene un diámetro medio de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 125 nanómetros.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la especie de la envoltura se selecciona del grupo que consiste en polivinilo, poliuretano, poliéster, poliéter, poliimida, poliamina, poli(carbonato), poli(epóxido), poli(siloxano) y poli(alcohol vinílico).
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la especie de la envoltura contiene una especie heteroatómica seleccionada del grupo que consiste en O, N, S, P, halógenos, Ti y Si.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la especie de la envoltura es un aceite sintético, un éster de ácido graso, triglicéridos o un aceite vegetal.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la semilla polimérica se polimeriza mediante polimerización en dispersión aniónica latente.
11. Un procedimiento de preparación de una composición de caucho, comprendiendo el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y comprendiendo el procedimiento además:
 

añadir las nanopartículas con núcleo-envoltura a una matriz de caucho vulcanizable.
12. Un procedimiento de preparación de un neumático, comprendiendo el procedimiento:
 

preparar nanopartículas con núcleo-envoltura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10;

añadir las nanopartículas con núcleo-envoltura a una composición de caucho;

moldear la composición de caucho en una banda de rodadura de un neumático; y

construir un neumático usando la banda de rodadura de un neumático.
13. Una nanopartícula con núcleo-envoltura que comprende:
 

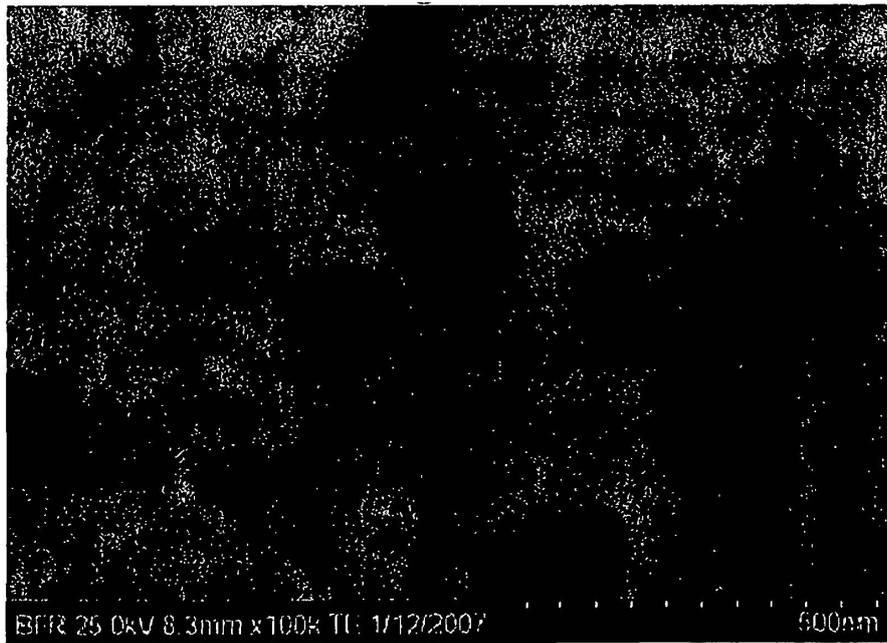
un núcleo formado a partir de una semilla polimérica que incluye una especie del núcleo de monómero monovinílico reticulado con un agente de reticulación, teniendo el núcleo un diámetro medio de aproximadamente 5 nanómetros a aproximadamente 10.000 nanómetros;

una envoltura que comprende una especie de la envoltura unida al núcleo, estando la envoltura sustancialmente no reticulada.
14. La nanopartícula con núcleo-envoltura de la reivindicación 13 que comprende un residuo de un estabilizador.
15. La nanopartícula con núcleo-envoltura de la reivindicación 13 o 14, en la que el núcleo tiene un diámetro medio de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 125 nanómetros.

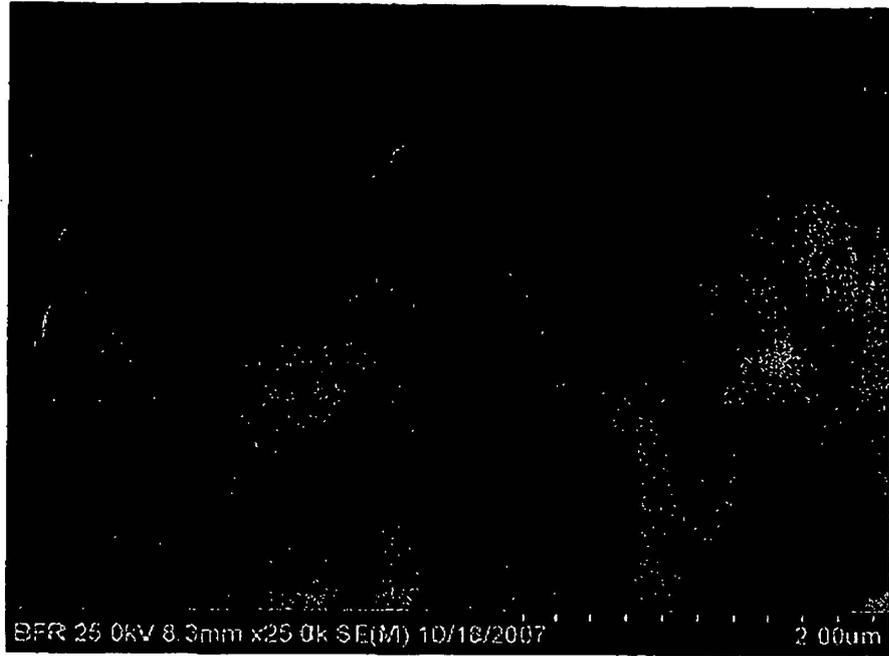
16. La nanopartícula con núcleo-envoltura de cualquiera de las reivindicaciones 13-15, en la que la especie de la envoltura se selecciona del grupo que consiste en polivinilo, poliuretano, poliéster, poliéter, poliimida, poliamina, poli(carbonato), poli(epóxido), poli(siloxano) y poli(alcohol vinílico), aceite sintético, un éster de ácido graso, triglicéridos o aceite vegetal.



*Figura 1*



*Figura 2*



*Figura 3*