

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 191**

51 Int. Cl.:

**C08F 257/02** (2006.01)

**C08L 51/00** (2006.01)

**C08F 279/02** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2008 E 08772275 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2167557**

54 Título: **Síntesis en un solo reactor de nanopartículas y polímero líquido para aplicaciones de caucho**

30 Prioridad:

**29.06.2007 US 771659**

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

**27.02.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WARREN, SANDRA y  
WANG, XIAORONG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 530 191 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

Síntesis en un solo reactor de nanopartículas y polímero líquido para aplicaciones de caucho.

## Campo

5 La tecnología analizada en la presente memoria se refiere, en general, a composiciones de caucho. En particular, se refiere a métodos para sintetizar mezclas de nanopartículas y polímero líquido en un único recipiente de reacción de polimerización.

## Antecedentes

10 Como se representa en el ejemplo mostrado en la Fig. 1, las nanopartículas descritas en la presente memoria se obtienen a partir de un grupo o una colección de varias cadenas poliméricas organizadas alrededor de un centro 1. Las cadenas poliméricas se unen entre sí por un extremo, en un núcleo formado a partir de unidades monoméricas reticuladas de cada cadena polimérica. Las cadenas poliméricas se extienden desde el núcleo 2 hacia afuera hasta formar una cubierta 3. La cubierta 3 incluye las unidades monoméricas y, opcionalmente, unidades co-monoméricas de los polímeros que no están en el núcleo 2. Se entiende, que la cubierta 3 no se limita a una sola unidad monomérica en cada cadena polimérica, sino que incluye varias unidades monoméricas. Adicionalmente, la cubierta 3 puede separarse en subcapas, y las subcapas pueden incluir bloques de diversos homopolímeros o copolímeros. Por ejemplo, una subcapa puede incluir un bloque de copolímero aleatorio de estireno y butadieno o un homopolímero, tal como butadieno. La porción de capa más externa de la cubierta 4, comprende unidades monoméricas o cabezas de cadenas poliméricas funcionalmente o no-funcionalmente iniciadas, en los extremos terminales más externos de cada polímero. La cubierta 4, es la porción más externa de la nanopartícula. Las cadenas poliméricas vivientes forman micelas debido a la agregación de extremos de cadena iónicos y a las interacciones químicas de las cadenas poliméricas en disolvente hidrocarbonado. Cuando se añade el agente reticulante, las cadenas poliméricas que forman la o las micelas llegan a reticularse y se forma la o las nanopartículas estables.

25 Las nanopartículas y los polímeros líquidos para utilizar en las composiciones de caucho, se describen en la solicitud de patente de titularidad compartida de EE.UU. 11/305.279.

30 Otras preparaciones de nanopartículas se han descrito en los documentos US 2008/0149238 A1, WO 03/085040 A2, US 5.847.054 B, así como, en US 2007/0196653 A1. La combinación de nanopartículas y polímero líquido mejora importantes propiedades de los artículos de caucho, tal como neumáticos para vehículos, y en particular, la porción de la banda de rodadura de neumáticos para vehículos. Por ejemplo, la resistencia a la tracción en superficie húmeda/seca y a la rodadura de la banda de neumático puede mejorarse con la adición de nanopartículas y polímeros líquidos, manteniendo a la vez un buen refuerzo para la durabilidad de la banda. Es deseable una reducción o eliminación de la cantidad de aceites de procesamiento utilizados en una composición para neumáticos de vehículos, y esto es posible gracias al uso de una combinación de nanopartículas y polímero líquido en dichas composiciones.

35 Sin embargo, existen dificultades para sintetizar y procesar las nanopartículas y los polímeros líquidos descritos anteriormente. Métodos previamente conocidos implican sintetizar nanopartículas y polímero líquido por separado, secar por separado, y después añadir por separado cada componente a la composición de caucho. Problemas de procesamiento se derivan del hecho, de que el polímero líquido es una sustancia altamente viscosa que es muy difícil de separar del disolvente y secar. Adicionalmente, las nanopartículas y el polímero líquido se almacenan por separado consumiendo, por tanto, un valioso espacio para existencias.

## SUMARIO

45 La tecnología dada a conocer en la presente memoria, proporciona la síntesis de nanopartículas y del polímero líquido en el mismo recipiente de reacción, sin la retirada de las nanopartículas ni del polímero líquido (denominada, en lo sucesivo, "síntesis en un solo reactor"). La mezcla resultante es más fácil de procesar y secar, que el polímero líquido sintetizado por separado. La mezcla también facilita la dispersión de las nanopartículas en una composición de caucho. Un beneficio adicional es el ahorro en espacio de almacenamiento de la mezcla de nanopartículas y polímero líquido, en oposición a los componentes individuales.

50 Un método para realizar una síntesis en un solo reactor de una mezcla de nanopartículas y polímero líquido incluye, según la reivindicación 1, polimerizar un primer monómero y, opcionalmente, un segundo monómero, en un disolvente hidrocarbonado para formar el polímero líquido. La polimerización se extingue parcialmente o se termina con un agente de extinción. El agente de extinción también puede denominarse agente de terminación, y estas expresiones se utilizan indistintamente en la presente memoria. A continuación, se añaden una carga de iniciador de polimerización, agente de reticulación y monómero mono-vinil aromático. Esto inicia una posterior polimerización por la que se forman las nanopartículas *in situ* con un núcleo que incluye un monómero multi-vinil aromático, y una cubierta que incluye el primer monómero o el primer monómero y el segundo monómero.

55

La composición de materia obtenida consiste esencialmente en una mezcla de nanopartículas de tipo de núcleo-cubierta y un polímero líquido. Las nanopartículas se dispersan y mezclan dentro del polímero líquido.

5 Las mezclas de nanopartículas y polímero líquido preparadas mediante los métodos descritos en la presente memoria, pueden añadirse a las composiciones de caucho para producir una composición de nanopartículas y polímero líquido. Como ejemplo, puede formarse un neumático que incorpora la composición de caucho de nanopartículas y polímero líquido por medio de una banda de rodadura de neumático que comprende la composición de caucho, y construir un neumático utilizando la banda de rodadura de neumático.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1, muestra un diagrama de un ejemplo de nanopartícula.

10 La Fig. 2, muestra un artículo de caucho con refuerzo mejorado e histéresis controlable en una realización de la presente invención.

Descripción detallada

15 En la presente memoria, se dan a conocer métodos para realizar una síntesis en un solo reactor para preparar una mezcla de nanopartículas y polímero líquido. Un primer método ilustrativo implica la polimerización del polímero líquido, en donde un primer monómero y, opcionalmente, un segundo monómero se polimerizan en un disolvente hidrocarbonado en un recipiente de reacción. La polimerización se deja que proceda, y luego se extingue (termina) parcialmente con un agente de extinción. La cantidad de cadenas poliméricas terminadas puede variar según la aplicación. La cantidad de cadenas poliméricas terminadas puede ser de aproximadamente 1-99% en peso de cadenas poliméricas en el recipiente de reacción, alternativamente de aproximadamente 15-85% en peso, o  
20 alternativamente de aproximadamente 30-75% en peso.

Como parte de este método de los ejemplos, en una segunda etapa se añade iniciador de polimerización y una mezcla de agente reticulante y un monómero mono-vinil aromático al recipiente de reacción que contiene el polímero líquido. En esta etapa, las cadenas de polímero viviente remanentes de la etapa de síntesis del polímero líquido se copolimerizan con el monómero mono-vinil aromático. Los copolímeros resultantes se juntan formando estructuras micelares en el disolvente hidrocarbonado. Los agentes de reticulación funcionan reticulando las micelas que dan  
25 como resultado las nanopartículas.

Como se utiliza en la presente memoria, a menos que se indique otra cosa, una carga o adición de material, que incluye monómero, al interior del recipiente de reacción puede ser simultánea o por etapas. Por etapas significa que, o bien la adición de un ingrediente se completa antes de empezar otra adición de ingrediente, o bien la adición de un ingrediente empieza (aunque no necesariamente se completa) antes de la adición de otro ingrediente.  
30

Un segundo método ilustrativo implica una etapa de polimerización líquida como se describió antes. Sin embargo, en este método el procedimiento de síntesis de nanopartículas difiere en que hay una adición por etapas de monómero mono-vinil aromático, seguida de la adición de agente reticulante e iniciador al reactor. Los copolímeros resultantes se auto-ensamblan formando micelas de tipo núcleo-cubierta en el disolvente hidrocarbonado, y el agente reticulante funciona reticulando las micelas, obteniéndose como resultado la formación de nanopartículas.  
35

Las nanopartículas resultantes del primer método y del segundo método pueden tener propiedades físicas distintas. En condiciones similares, el primer método da como resultado nanopartículas poliméricas con un núcleo relativamente menos densamente reticulado, aunque el núcleo entero está reticulado, mientras que el segundo método da como resultado nanopartículas poliméricas con un núcleo densamente reticulado en el centro del núcleo.

40 La densidad de reticulación puede definirse como el número de reticulaciones por monómero ( $X_d$ ). En un ejemplo donde las nanopartículas comprenden estireno y divinil benceno (DVB), la  $X_d$  se determina por la relación de moles de DVB a moles de DVB y estireno. Este número puede variar de 0,01 a 1, por ejemplo, de 0,1 a 0,8, tal como de 0,2 a 0,4. En el primer método de ejemplo descrito antes, la densidad de reticulación puede ser de 0,2-0,4, por ejemplo, de 0,3, y en el segundo método de ejemplo descrito antes, la densidad de reticulación puede ser de 0,8-1,0, por  
45 ejemplo, de 0,9.

Los procedimientos de síntesis en un solo reactor descritos en la presente memoria, producen una mezcla de nanopartículas y polímero líquido que es más fácil de procesar y secar en comparación con la síntesis de esos materiales por separado. Las mezclas resultantes también ahorran espacio de almacenamiento para fabricantes de productos que incorporan dichas mezclas.

50 La primera etapa de los métodos descritos antes, da como resultado la polimerización del polímero líquido. Se añade un primer monómero, y opcionalmente un segundo monómero, al recipiente de reacción junto con el iniciador aniónico para comenzar la polimerización del o los monómeros, obteniéndose como resultado un polímero líquido. El polímero líquido puede comprender un homopolímero, tal como polibutadieno, o un copolímero, tal como estireno-butadieno.

El primer monómero puede ser cualquier monómero capaz de ser aniónicamente polimerizado. El primer monómero puede seleccionarse de uno o más monómeros de dieno conjugado. En una realización, el primer monómero se selecciona de monómeros de dieno conjugado C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Ejemplos específicos de monómeros de dieno conjugado incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), cis- y trans-piperileno (1,3-pentadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, cis- y trans-1,3,hexadieno, cis- y trans-2-metil-1,3-pentadieno, cis- y trans-3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, y similares, y mezclas de los mismos. En ejemplos de realizaciones, se utilizan isopreno o 1,3-butadieno o mezclas de los mismos, como el o los monómeros de dieno conjugado.

El segundo monómero opcional puede ser un monómero vinil aromático, y puede seleccionarse del grupo que consiste en estireno, etilvinilbenceno, a-metil-estireno, 1-vinil naftaleno, 2-vinil naftaleno, vinil tolueno, metoxiestireno, t-butoxiestireno, y similares; así como alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, y derivados de los mismos, en los que el número total de átomos de carbono en el monómero es, en general, inferior a aproximadamente 20; y mezclas de los mismos. En ejemplos de realizaciones, el monómero de dieno conjugado y el monómero vinil aromático se utilizan normalmente en las relaciones en peso de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 1:99, o de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 90:10, o de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 60:40.

En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un iniciador funcional que imparte un grupo funcional a la cabeza de la cadena polimérica (es decir, el sitio donde comienza la cadena polimérica). En ciertas realizaciones, el grupo funcional incluye uno o más heteroátomos (por ej., átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño, y fósforo) o grupos heterocíclicos.

Ejemplos de iniciadores aniónicos incluyen compuestos de organolitio. En una o más realizaciones, los compuestos de organolitio pueden incluir heteroátomos. En estas u otras realizaciones, los compuestos de organolitio pueden incluir uno o más grupos heterocíclicos.

Tipos de compuestos de organolitio incluyen compuestos de alquillitio, arillitio y cicloalquillitio. Ejemplos específicos de compuestos de organolitio incluyen etillitio, n-propillitio, isopropillitio, n-butillitio, sec-butillitio, t-butillitio, n-amillitio, isoamillitio, y fenillitio. Otros ejemplos incluyen compuestos de haluro de alquilmagnesio, tales como bromuro de butilmagnesio y bromuro de fenilmagnesio. Aún otros iniciadores aniónicos incluyen compuestos de organosodio, tales como fenilsodio y 2,4,6-trimetilfenilsodio. También se contemplan los iniciadores aniónicos que dan lugar a polímeros di-vivientes, en donde viven ambos extremos de la cadena polimérica. Ejemplos de dichos iniciadores incluyen iniciadores de dilitio, tales como los preparados por la reacción de 1,3-diisopropenilbenceno con sec-butillitio. Estos y otros iniciadores difuncionales relacionados, se describen en la patente de EE.UU. n.º 3.652.516.

También se pueden emplear iniciadores aniónicos radicales, que incluyen los descritos en la patente de EE.UU. n.º 5.552.483.

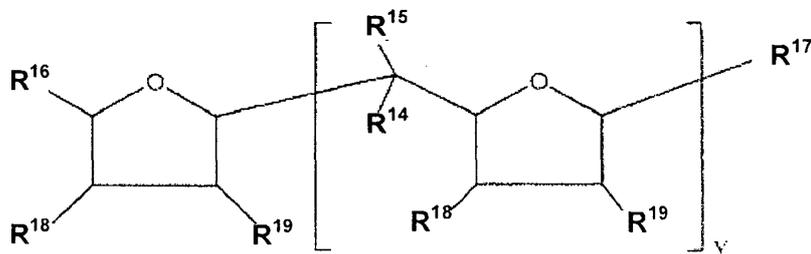
En realizaciones particulares, los compuestos de organolitio incluyen un compuesto que contiene amina cíclica, tal como litiohexametileneimina. Estos y otros iniciadores relacionados útiles se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs 5.332.810, 5.329.005, 5.578.542, 5.393.721, 5.698.646, 5.491.230, 5.521.309, 5.496.940, 5.574.109, y 5.786.441. En otras realizaciones, los compuestos de organolitio incluyen alquiltioacetales, tal como 2-litio-2-metil-1,3-ditiano. Estos y otros iniciadores relacionados útiles, se describen en las solicitudes de patente publicadas de EE.UU. n.ºs 2006/0030657, 2006/0264590, y 2006/0264589.

En aún otras realizaciones, los compuestos de organolitio incluyen iniciadores que contienen alcoxisililo, tal como t-butildimetilpropoxisilano litiado. Estos y otros iniciadores relacionados útiles se describen en la solicitud de patente publicada de EE.UU. n.º 2006/0241241.

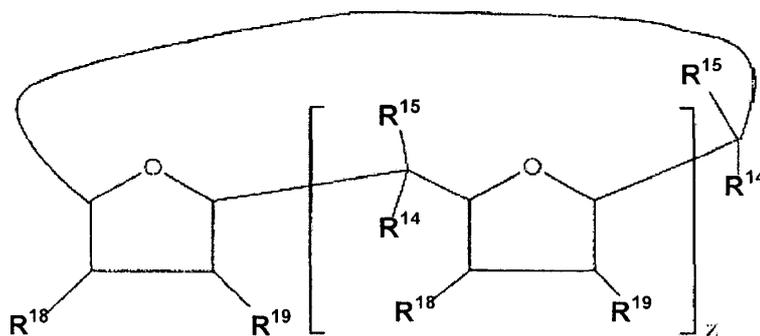
En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un compuesto de trialkilestañolitio, tal como tri-n-butilestañolitio. Estos y otros iniciadores relacionados útiles se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs 3.426.006 y 5.268.439.

Opcionalmente, la etapa de síntesis del polímero líquido puede realizarse en presencia de un modificador o de un agente controlador de microestructura 1,2, con la finalidad de, por ejemplo, aumentar la velocidad de reacción, equiparar la relación de reactividad de los monómeros, y/o controlar la microestructura 1,2, en los monómeros de dieno conjugado. Los modificadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, trietilamina; tri-n-butilamina, 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, 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, tetrametildiamina, oxalanil propanos oligoméricos (OOP), 2,2-bis-(4-metil dioxano) y bistetrahidrofuril propano, y similares.

Otros modificadores o agentes controladores de microestructura 1,2, utilizados en la presente invención, pueden ser oligómeros de oxolanilo lineales representados mediante la fórmula estructural (IV) y oligómeros cíclicos representados mediante la fórmula estructural (V), como se muestra a continuación:



Fórmula (IV)



Fórmula (V)

5

en donde,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ;  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ , y  $R^{19}$  son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ; y es un número entero de 1 a 5 inclusive, y z es un número entero de 3 a 5 inclusive.

10 Ejemplos específicos de modificadores o agentes controladores de microestructura 1,2, incluyen, pero no se limitan a, oxolanil propanos oligoméricos (OOP); 2,2-bis-(4-metil dioxano); bis(2-oxolanil) metano; 1,1-bis(2-oxolanil) etano; bistetrahidrofuril propano; 2,2-bis(2-oxolanil) propano; 2,2-bis(5-metil-2-oxolanil) propano; 2,2-bis-(3,4,5-trimetil-2-oxolanil) propano; 2,5-bis(2-oxolanil-2-propil) oxolano; octametil perhidrociclotetrafurileno (tetramero cíclico); 2,2-bis(2-oxolanil) butano; y similares. También puede utilizarse una mezcla de dos o más modificadores o agentes controladores de microestructura 1,2.

15 Tras dejar que la reacción siguiera su curso para formar el polímero líquido, se añadió un agente de extinción en una cantidad que dio como resultado una extinción (terminación) parcial del polímero vivo. Debido a la terminación parcial, quedan polímeros vivos (sin terminar), y se copolimerizan posteriormente para formar la cubierta de la nanopartícula en la posterior etapa de síntesis de la nanopartícula. La etapa de síntesis del polímero líquido es relativamente rápida y puede, por ejemplo, completarse en aproximadamente 15 minutos. Como se utiliza en la  
20 presente memoria, la terminación parcial significa que menos del 100% de las cadenas de polímeros vivos están terminadas.

Los agentes de extinción adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, e isopropanol. Opcionalmente, puede emplearse un agente de extinción para proporcionar funcionalidad terminal. Ejemplos de agentes de extinción que proporcionan funcionalidad incluyen, pero no se limitan a,  $SnCl_4$ ,  $R_3SnCl$ ,  $R_7SnCl_2$ ,  $RSnCl_3$ , 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  
30 aproximadamente 20 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

El polímero líquido puede prepararse mediante procedimientos discontinuos, semi-discontinuos o continuos. Típicamente, se utiliza un disolvente hidrocarbonado, aunque es posible utilizar otros disolventes o combinaciones de disolventes, siempre y cuando la combinación de disolvente no interfiera en la formación de las micelas. El disolvente hidrocarbonado puede seleccionarse de cualquiera de los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, adecuados o mezclas de los mismos, con la condición de que esté en estado líquido durante las  
35 polimerizaciones. Ejemplos de hidrocarburos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, pentano, isopentano, 2,2

dimetil-butano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, mezclas de dichos hidrocarburos y similares. Ejemplos de hidrocarburos alicíclicos incluyen, pero no se limitan a, ciclopentano, metil ciclopentano, ciclohexano, metil ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, ciclodecano, y similares. En una realización, el medio hidrocarbonado líquido comprende hexanos.

- 5 Según el procedimiento descrito en la presente memoria, existen algunas ventajas de sintetizar el polímero líquido en un procedimiento discontinuo. Sin embargo, también es posible realizar el método descrito en la presente memoria mediante un procedimiento continuo en un solo recipiente de reacción. En un procedimiento continuo, se alimentan los monómeros y un iniciador continuamente al recipiente de reacción con disolvente.

- 10 La presión en el recipiente de reacción debe ser suficiente para mantener una fase sustancialmente líquida, en las condiciones de la reacción de polimerización. Por lo general, el medio de reacción puede mantenerse a una temperatura situada en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 140°C durante toda la polimerización.

- 15 El polímero líquido puede comprender poliisopreno, polibutadieno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno, copolímero de butadieno-isopreno, caucho de butilo líquido, neopreno líquido, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-propileno-dieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, silicona líquida, copolímero de etileno acrílico, copolímero de etileno acetato de vinilo, epíclorohidrina líquida, polietileno clorado líquido, cauchos de polietileno clorosulfonados líquidos, caucho de nitrilo hidrogenado líquido, caucho de tetrafluoroetileno-propileno líquido, polibutadieno hidrogenado líquido y copolímero de estireno-butadieno, y similares, y mezclas de los mismos.

- 20 En una realización, el peso molecular medio en número (Mn) del polímero líquido resultante se sitúa en el intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 120.000, en el intervalo de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 110.000, o en el intervalo de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 75.000. El peso molecular medio en peso del polímero líquido puede variar de aproximadamente 20.000 a 100.000, por ejemplo, de 70.000 a 90.000.

- 25 La temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero líquido se sitúa, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente -100°C a aproximadamente -20°C, tal como en el intervalo de aproximadamente -95°C a aproximadamente -40°C, o de aproximadamente -90°C a aproximadamente -50°C. El polímero líquido puede mostrar una sola temperatura de transición vítrea.

- 30 Puesto que los polímeros remanentes con extremos vivientes se utilizan posteriormente para formar la capa de cubierta de las nanopartículas, la cantidad de agente de extinción también determina la relación de polímero líquido a nanopartículas, en la mezcla de nanopartículas y polímero líquido.

La formación del polímero líquido se completa, después de terminar parcialmente la reacción con el agente de extinción. En los métodos ilustrativos descritos en la presente memoria, se añade luego una carga que inicia la etapa de síntesis de las nanopartículas.

- 35 En una realización, para la etapa de síntesis de las nanopartículas, se añade primero un iniciador aniónico al recipiente de reacción (es decir, antes de añadir el monómero mono-vinil aromático y el agente acoplante). En otras realizaciones, el iniciador también puede añadirse al mismo tiempo que el monómero mono-vinil aromático y el agente acoplante. Los iniciadores aniónicos pueden ser los descritos anteriormente.

- 40 Tras la adición del iniciador o simultáneamente con la adición del iniciador, se añaden el monómero mono-vinil aromático y el agente reticulante al mismo recipiente de reacción en el que se formó el polímero líquido. Las cadenas de polímero viviente procedentes de la etapa de síntesis del polímero líquido, se copolimerizan con el monómero mono-vinil aromático. A continuación, las cadenas de copolímero se auto-ensamblan en el disolvente hidrocarbonado formando micelas. El agente de reticulación sirve para reticular las micelas que dan como resultado las nanopartículas.

- 45 Opcionalmente, la etapa de síntesis de las nanopartículas puede realizarse en presencia de un modificante o un agente controlador de microestructura 1,2, tales como los descritos previamente.

- 50 En una realización, los copolímeros son copolímeros di-bloque que comprenden un bloque de dieno policonjugado y un bloque mono-vinil aromático, tal como (butadieno-b-estireno). Los bloques mono-vinil aromáticos son típicamente, al menos parcialmente, reticulados por el agente de reticulación. En una realización, las nanopartículas poliméricas retienen su naturaleza discreta con poca o ninguna polimerización entre sí. En algunas realizaciones, las nanopartículas son sustancialmente monomodales y de forma uniforme, en otras las nanopartículas tienen una distribución de tamaño polimodal.

- 55 La copolimerización de las cadenas de nanopartículas puede durar tanto como sea necesario hasta obtener la conversión de monómero, grado de polimerización (DP), y/o peso molecular de bloque deseados. La reacción de copolimerización de esta etapa puede durar típicamente de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 20 horas, de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 0,5 horas a

aproximadamente 5 horas. La reacción de copolimerización de esta etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente -1°C (30°F) a aproximadamente 149°C (300°F), de aproximadamente 38°C (100°F) a aproximadamente 121°C (250°F), o de aproximadamente 66°C (150°F) a aproximadamente 99°C (210°F).

5 La reacción de polimerización utilizada para preparar las nanopartículas de polímero puede terminarse con un agente de extinción. Los agentes de extinción adecuados incluyen los descritos previamente en los ejemplos de realizaciones, la mezcla de reacción de nanopartículas se enfrió y se añadió a una disolución de isopropanol y acetona que contenía un antioxidante, tal como hidroxitolueno butilado (BHT). La disolución de isopropanol y acetona puede prepararse, mezclando 1 parte en volumen de isopropanol y 4 partes en volumen de acetona.

10 En una realización, la síntesis de las nanopartículas se realizó en el mismo disolvente que se utilizó para la síntesis del polímero líquido. Durante la síntesis de las nanopartículas, el polímero líquido también puede considerarse como un disolvente. Sin estar limitados por la teoría, se cree que durante la síntesis de las nanopartículas, el polímero líquido también se intercala entre las cadenas de polímero viviente cuando están en la formación de micelas. Esto puede resultar en el aislamiento del interior de la miscela del disolvente hidrocarbonado. En consecuencia, la miscela resultante será más estable y disminuyen las probabilidades de que dos o más micelas se encuentren y potencialmente se unan, produciendo la creación de partículas mucho mayores. El polímero líquido causa que la nanopartícula resultante se hinche, y que la mezcla resultante sea más blanda y más fácil de mezclar en composiciones de caucho.

20 Sin estar limitados por la teoría, se cree que durante la síntesis de las nanopartículas, el bloque de poli(dieno conjugado) es más soluble o miscible en un disolvente hidrocarbonado seleccionado, que el bloque mono-vinil aromático. Esto facilita la posterior formación de micelas y por último las nanopartículas, a partir de las cadenas de copolímeros de bloque.

25 Dependiendo de su miscibilidad, las cadenas poliméricas en un sistema en disolución o en suspensión se pueden auto-ensamblar formando dominios de diversas estructuras. Sin estar limitados por ninguna teoría, se cree que la estructura similar a las micelas pueden formarse agregando las cadenas de copolímeros de bloque que comprenden el bloque de poli(dieno conjugado) y el bloque aromático. Los bloques mono-vinil aromáticos se dirigen típicamente hacia el centro de la miscela y los bloques que contienen poli(dieno conjugado) se extienden típicamente lejos del centro.

30 Las nanopartículas se forman a partir de estructuras de micelas reticuladas que tienen un núcleo hecho de los bloques mono-vinil aromáticos, y una cubierta hecha de los bloques que contienen poli(dieno conjugado). Se cree que los agentes reticulantes, reticulan el núcleo central de la miscela para estabilizar y mantener juntas las nanopartículas.

35 En un ejemplo, el polímero líquido de la mezcla de nanopartículas y polímero líquido es un copolímero de estireno y butadieno. El copolímero de estireno y butadieno tiene un Mn de aproximadamente 80.000 a 120.000 y comprende unidades repetidas que se derivan de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de estireno y correspondientemente de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de 1,3-butadieno, en donde las unidades repetidas que se derivan de estireno y 1,3-butadieno están en un orden esencialmente aleatorio. En este ejemplo, en el procedimiento de polimerización líquida de los métodos ilustrativos, el primer monómero es estireno y el segundo monómero es butadieno. Los porcentajes de vinilo de 50-40 60% son preferidos para algunas aplicaciones, debido a que este intervalo da como resultado una fase de polímero líquido/nanopartícula compatible. Sin embargo, niveles inferiores de vinilo también son posibles.

45 En otro ejemplo, el polímero líquido comprende un caucho de isopreno-butadieno líquido (IBR) con un Mn de aproximadamente 35.000 a 70.000, que comprende unidades repetidas que se derivan de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de isopreno y correspondientemente de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de 1,3-butadieno, en donde las unidades repetidas que se derivan de isopreno y 1,3-butadieno están en un orden esencialmente aleatorio. En este ejemplo, el primer monómero es isopreno y el segundo monómero es butadieno según los métodos ilustrativos descritos previamente.

50 Las nanopartículas poliméricas sintetizadas según los métodos de un solo reactor descritos en la presente memoria, pueden incluir una cubierta vulcanizable y un núcleo reticulado. Los monómeros que comprenden la cubierta, pueden curarse mediante vulcanización por azufre o peróxido. Ejemplos de agentes de vulcanización por azufre adecuados incluyen azufre soluble de "Rubber Maker's", azufre elemental (azufre libre); agentes de vulcanización donantes de azufre, tales como polisulfuros de organosilano, disulfuros de amina, polisulfuros poliméricos o aductos de olefina sulfurados; y azufre polimérico insoluble. Las patentes previas relacionadas y la patente publicada de EE.UU. n.º 6.437.050 (Bridgestone Corp.) y Macromol. Symp. 118, 143-148 (1997) describen algunos agentes vulcanizantes de azufre adecuados.

55 En una variedad de ejemplos de realizaciones, la cubierta puede formarse a partir de cualquier dieno conjugado adecuado o mezclas de los mismos. Los monómeros de 1,3-dieno conjugado C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> son los más preferidos. Ejemplos específicos de monómeros de cubierta incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), cis- y trans-piperileno (1,3-pentadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, cis- y trans- 1,3-

hexadieno, cis- y trans-2-metil-1,3-pentadieno, cis- y trans-3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3- pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, y similares, y mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, se utiliza isopreno o 1,3-butadieno o mezclas de los mismos como monómero cubierta.

5 El núcleo reticulado de las nanopartículas se forma típicamente, cuando los monómeros mono-vinil aromáticos se reticulan con un agente reticulante. La relación en peso entre los monómeros mono-vinil aromáticos y el agente reticulante puede variar ampliamente de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 0:100, de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 25:75, o de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 60:40.

10 Los monómeros mono-vinil aromáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los que contienen generalmente de 8 a 20, preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono, y pueden seleccionarse, por ejemplo, de: estireno; 1-vinilnaftaleno; 2-vinilnaftaleno; diversos derivados de alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo de estireno, tales como por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenilbutil)estireno, o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el monómero mono-vinil aromático comprende estireno.

15 En ciertas realizaciones, las micelas formadas por la polimerización de los monómeros mono-vinil aromáticos y los monómeros de dieno conjugado se reticulan para mejorar la uniformidad y permanencia de la forma y tamaño de las nanopartículas resultantes. En dichas realizaciones, los agentes reticulantes comprenden comonómeros polifuncionales. En ciertas realizaciones, los agentes reticulantes que son al menos bifuncionales, en donde los dos grupos funcionales son capaces de reaccionar con los monómeros de hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos son aceptables. Los comonómeros polifuncionales adecuados son compuestos que tienen al menos 2, preferiblemente de 2 a 4 dobles enlaces carbono-carbono copolimerizables, por ej., diisopropenilbenceno, divinilbenceno, divinil éter, divinil sulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilendimaleimida, N,N'-(4-metil-m-fenil)dimaleimida y/o trimelitato de trialilo. Otros compuestos que también pueden utilizarse son los acrilatos y metacrilatos de alcoholes polihídricos, preferiblemente di- a tetrahídricos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ej., etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol. Es posible también utilizar acrilatos y metacrilatos de polietilenglicol que tienen de 2 a 20, preferiblemente de 2 a 8, unidades de oxietileno. Ejemplos de acrilato que contienen agentes reticulantes incluyen diacrilato etoxilato de bisfenol A, diacrilato de (dietilenglicol), triacrilato propoxilato de glicerol, diacrilato de poli(etilenglicol), y triacrilato etoxilato de trimetilol propano. Es posible utilizar también poliésteres compuestos de di- y/o polioles alifáticos, o como alternativa ácido maléico, fumárico y/o itacónico.

20 25 30 La nanopartícula polimérica sintetizada mediante los métodos de un solo rector descritos en la presente memoria puede ser sustancialmente esférica. El diámetro medio de las esferas puede situarse ampliamente en el intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 200 nm, en el intervalo de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 100 nm, en el intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 80 nm, o en el intervalo de aproximadamente 15 nm a aproximadamente 70 nm.

35 40 El peso molecular medio en número (Mn) del bloque poli(dieno conjugado) de la porción de cubierta puede controlarse en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 500.000, o en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000, y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000. El peso molecular medio en número Mn del bloque aromático sin reticular puede controlarse en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 500.000, en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000, o en el intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000.

45 El peso molecular promedio en número (Mn) de la nanopartícula entera, 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 relación del peso molecular medio en peso al peso molecular medio en número) de la nanopartícula polimérica puede controlarse en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,3, o en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,2.

50 El Mn puede determinarse usando cromatografía por permeación de gel (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.

55 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 cubierta, por ejemplo, al menos de aproximadamente 60°C superior a la Tg de la capa de cubierta. En un ejemplo, la capa de cubierta es blanda. Es decir, la capa de cubierta tiene una Tg inferior a aproximadamente 0°C. En una realización, la Tg de la capa de cubierta varía de aproximadamente 0°C a aproximadamente -100°C. Las nanopartículas con núcleos duros y cubiertas blandas, son particularmente útiles para compuestos de caucho reforzados usados para bandas de rodadura de neumáticos.

Como es conocido por los expertos en la técnica, la Tg de los polímeros puede controlarse mediante la selección de monómeros y su peso molecular, contenido en estireno y contenido en vinilo.

5 Una composición ilustrativa que comprende una mezcla de polímero líquido y nanopartículas también incluye (a) una matriz de caucho, (b) un aceite opcional, y (c) uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en negro de carbono, sílice, agente vulcanizante, acelerador de la vulcanización, resina pegajosa, antioxidante, ácidos grasos, óxido de cinc, cera, peptizante, retardante de la vulcanización, activador, aditivo de procesamiento, plastificante, pigmentos, y antiozonante. Se pueden elaborar diversos productos de caucho, tales como neumáticos y correas de transmisión basados en esta composición.

10 La mezcla de nanopartículas y polímero líquido puede formar compuesto con caucho, mediante métodos por lo general conocidos en la técnica de formación de compuestos de caucho, tal como mezclar el polímero con matriz de caucho y la mezcla de nanopartículas y polímero líquido, con cantidades convencionales de diversos materiales aditivos comúnmente utilizados, empleando equipos y procedimientos habituales de mezclamiento de caucho.

15 Un producto de caucho vulcanizado puede producirse a partir de la composición de la presente invención mezclando termomecánicamente la mezcla de nanopartículas y polímero líquido, un polímero con matriz de caucho, y cantidades convencionales de diversos materiales aditivos comúnmente utilizados, de una manera por etapas consecutivas en un mezclador de caucho, seguido de conformación y curado de la composición. Se pueden elaborar artículos de caucho, tales como neumáticos a partir de la composición preparada con la mezcla de nanopartículas y polímero líquido descrita previamente. Con este fin, puede hacerse referencia a, por ejemplo, la solicitud de patente publicada de EE.UU. n.º 2004/0143064 A1.

20 Los polímeros que pueden comprender la matriz de caucho incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos se derivan típicamente de la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Estos monómeros de dieno conjugado pueden copolimerizarse con otros monómeros, tales como monómeros vinil aromáticos. Otros elastómeros de caucho pueden derivarse de la polimerización de etileno junto con una o más alfa-olefinas y, opcionalmente, con uno o más monómeros de dieno.

25 Los elastómeros útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclohidrina, y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares que incluyen lineales, ramificadas y en forma de estrella.

30 Convencionalmente, se ha utilizado aceite como un coadyuvante de la formación de compuestos en composiciones de caucho. Ejemplos de aceites incluyen, pero no se limitan a, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos y/o parafínicos. En algunos ejemplos, puede ser preferible utilizar aceites bajos en compuestos policíclicos y aromáticos (PCA), en particular los aceites que tienen un contenido en PCA inferior a 3%. En ciertas realizaciones, la porción de polímero líquido de la mezcla descrita antes que se utiliza junto con el aceite, se utiliza para reemplazar una porción del aceite, o se utiliza para reemplazar la totalidad del aceite en el compuesto de caucho. Como tal, una típica cantidad de aceite puede variar ampliamente de aproximadamente 0 phr a aproximadamente 100 phr, de aproximadamente 0 phr a aproximadamente 70 phr, o de aproximadamente una cantidad mayor que 0 phr a aproximadamente 50 phr, en base a 100 phr de matriz de caucho en la composición de caucho.

35 Como el experto en la técnica puede apreciar, el refuerzo del producto de caucho puede reflejarse en el módulo dinámico  $G'$  de baja deformación, como puede medirse según el procedimiento ASTM-D 412 a 22°C. En ciertas realizaciones, el refuerzo de los productos de caucho, tal como neumáticos fabricados a partir de la composición de la presente invención, pueden obtenerse mediante (i) la incorporación de la mezcla de nanopartículas y polímero líquido; (ii) reemplazando parcialmente el aceite por la mezcla de nanopartículas y polímero líquido; o (iii) reemplazando completamente el aceite por la mezcla de nanopartículas y polímero líquido.

40 La mezcla de nanopartículas y polímero líquido proporciona diversos productos de caucho con refuerzo mejorado e histéresis controlable. Por histéresis controlable se entiende, que la histéresis aumenta o disminuye, o permanece por lo general inalterada, en comparación con la situación en la que el aceite está presente en la composición, pero sin incluir ninguna mezcla de nanopartículas y polímero líquido en la composición. Por ejemplo, el  $G'$  (MPa) puede aumentar en al menos aproximadamente 0,3, alternativamente al menos aproximadamente 1,5, o al menos 3,0.

45 La pérdida de energía de un elastómero se denomina histéresis, que se refiere a la diferencia entre la energía aplicada para deformar un artículo fabricado a partir del elastómero y la energía liberada conforme el elastómero retorna a su estado no deformado inicial. La histéresis se caracteriza por una tangente de pérdidas, tangente delta ( $\tan \delta$ ), que es una relación del módulo de pérdidas al módulo de almacenamiento (es decir, el módulo viscoso al módulo elástico) como se midió bajo una deformación sinusoidal impuesta. El valor de la tangente  $\delta$  puede medirse, por ejemplo, con un reómetro ARES de TA Instrument.

Los productos de caucho con refuerzo mejorado e histéresis adecuada pueden comprender la mezcla de nanopartículas y polímero líquido, en la que la relación phr entre el componente (a) polímero líquido y componente

(b) nanopartículas poliméricas, está dentro del intervalo de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1, en otra realización dentro del intervalo de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 80:20, y en otra realización dentro del intervalo de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 40:60.

5 Las composiciones de caucho ilustrativas descritas en la presente memoria pueden utilizarse con diversos fines. Por ejemplo, pueden utilizarse para diversos compuestos de caucho, tales como en la mezcla para la banda de rodadura de neumáticos, la mezcla para las paredes laterales o en otros compuestos de mezcla para componentes de neumáticos. Dichos neumáticos se pueden fabricar, moldear y curar mediante diversos métodos conocidos y serán fáciles de identificar por los expertos en la técnica. En una realización, se carga un neumático moldeado sin vulcanizar en un molde vulcanizante y, a continuación, se vulcaniza para producir un neumático, basado en la  
10 composición y el procedimiento como se describe previamente.

Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar una guía adicional a los expertos en la técnica, para poner en práctica la invención dada a conocer. Los ejemplos proporcionados son meramente representativos del trabajo que contribuye a las enseñanzas de la presente solicitud.

### EJEMPLOS

15 Preparación de la mezcla de nanopartículas y polímero líquido

Se utilizó un reactor encamisado de dos galones (7,58 litros) como recipiente de reacción. Se utilizaron los siguientes ingredientes: 19,3% de butadieno en hexano, 33% de estireno en hexano, hexano, n-butil litio (1,6 M), oxalanil propano oligomérico (1,6 M) (OOP), isopropanol, hidroxitolueno butilado (BHT), y 80% divinilbenceno (DVB) adquirido en Aldrich.

20 El reactor se cargó secuencialmente con 2,25 kg (4,96 lbs) de hexano, 0,27 kg (0,59 lbs) de estireno al 33%, y 1,62 kg (3,58 lbs) de butadieno al 19,3%. Este reactor se calentó a 49°C (120°F) durante aproximadamente 15 minutos. Cuando el reactor alcanzó los 47°C (117°F), se añadieron 2,3 mL de n-butil litio (1,6 M) y 0,76 mL de OOP (1,6 M), diluido con aproximadamente 20 mL de hexano. Se produjo una reacción exotérmica de la polimerización a 52,6°C (126,7°F) después de 3 minutos. Pasada una hora, la camisa del reactor se ajustó en 38°C (100°F) y se añadieron  
25 0,14 mL de isopropanol. Tras sacar una muestra para análisis, se añadió n-butil litio (2,3 mL) al reactor. Se preparó una mezcla de 140,2 g de una combinación de estireno y 28,5 mL de DVB, y se añadió al reactor. La temperatura de la camisa del reactor se aumentó a 82°C (180°F). Pasadas tres horas, la temperatura del reactor se bajó a 32°C (90°F) y la mezcla se introdujo en isopropanol que contenía BHT. A continuación, el sólido resultante se filtró a través de una estopilla y se secó en tambor.

30 Se determinó que la porción de polímero líquido tenía un Mn de 73.000 a 80.000. Se determinó que la porción de nanopartículas tenía un Mn de 83.700. La mezcla sintetizada contenía 55% de polímero líquido y 45% de nanopartículas.

La mezcla de nanopartículas y polímero líquido fue mucho más fácil de aislar del disolvente y secar, que en los métodos previos conocidos de sintetizar por separado el polímero líquido. Sin embargo, con una cantidad suficiente  
35 de nanopartículas en la mezcla de polímero líquido, se obtiene una mezcla sustancialmente sólida tras coagulación, que puede secarse en tambor muy fácilmente.

Preparación y análisis de los compuestos de caucho de los ejemplos

Se prepararon seis composiciones de caucho, según la formulación mostrada en las tablas 1 y 2. El primer ejemplo, fue un control que no contenía nanopartículas ni polímero líquido que sirvió como comparación con los compuestos  
40 de ensayo. El segundo ejemplo, se preparó utilizando nanopartículas sintetizadas para reemplazar 10 phr de caucho de estireno-butadieno (SBR) en la formulación del compuesto. El tercer ejemplo, se preparó utilizando nanopartículas y polímero líquido para reemplazar 10 phr de SBR y aproximadamente 15 phr de aceite aromático. Debido a que la mezcla de nanopartículas sintetizadas y polímero líquido (NPM/PL) contenía 55% en peso del polímero líquido y 45% en peso de las nanopartículas, se utilizaron 22,2 phr de la mezcla (NPM/PL) y 2,8 phr de  
45 polímero líquido adicional en la formulación, con el fin de igualar correctamente la composición deseada.

Para ilustrar que la cantidad adicional de PL no es un componente necesario de los ejemplos descritos en la presente memoria, se presentó un cuarto ejemplo profético. En el ejemplo profético 4, se utilizó 25 phr de la mezcla NPM/PL 40:60. En este ejemplo profético, se reemplazan las 10 phr de SBR por 10 phr de NPM mezcladas y se reemplazan las 15 phr de PL con 15 phr de PL mezclado, sin utilizar PL adicional propiamente dicho.

50 También se prepararon tres ejemplos comparativos. En cada uno de estos ejemplos se utilizó polibutadieno como el caucho matriz y se utilizaron nanopartículas que se sintetizaron en un reactor separado del polímero líquido. El Ejemplo comp. 1 contenía 15 phr de aceite aromático, pero no contenía ni nanopartículas ni polímero líquido. El Ejemplo comp. 1, se utilizó como un control (Control 2) y los resultados de los otros ejemplos comparativos se normalizaron con respecto al Ejemplo comp. 1. El Ejemplo comp. 2 difiere del Ejemplo comp. 1, en que éste reemplaza las 15 phr de polibutadieno por 15 phr de nanopartículas. El Ejemplo comp. 3 difiere del Ejemplo comp. 1,  
55

## ES 2 530 191 T3

en que éste reemplaza las 15 phr de polibutadieno y 15 phr de aceite aromático, por 15 phr de nanopartículas y 15 phr de polímero líquido butadieno.

Tabla 1: Composiciones de las mezclas madres de los ejemplos (en phr)

	Ejemplo 1 (Control 1)	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo profético 4	Ejemplo comp. 1 (Control 2)	Ejemplo comp. 2	Ejemplo comp. 3
Polibutadieno <sup>1</sup>	0	0	0	0	100	85	85
SBR <sup>2</sup>	100	90	90	90	0	0	0
Negro de carbono (N343)	50	50	50	50	50	50	50
Aceite aromático	15	15	0	0	15	15	0
Óxido de zinc	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resina hidrocarbonada (agentes pegajosidad) de	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Santoflex (antioxidantes) 13	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Nanopartículas (100% en peso de NPM) <sup>3</sup>	0	10	0	0	0	15	15
Polímero líquido/Nanopartículas <sup>4</sup>	0	0	22,2	0	0	0	0
Polímero líquido/Nanopartículas <sup>5</sup>	0	0	0	25	0	0	0
Polímero líquido <sup>6</sup>	0	0	2,8	0	0	0	15

<sup>1</sup>Nombre comercial HX301 de Firestone Polymers (Mw de 150.000, 12% de vinilo, 40 de viscosidad Mooney)

<sup>2</sup>Nombre comercial HX263 de Firestone Polymers (Mw de 261 kg/mol, Mw/Mn de 2,30, 23,8% en peso de estireno, 35% de cis 1,4, 52% de trans 1,4, y 13% de 1,2 vinilo)

<sup>3</sup>Nanopartículas preparadas como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. 2007/0142550 A1, la cual se incorpora en la presente memoria como referencia.

<sup>4</sup>45% de nanopartículas y 55% de polímero líquido

<sup>5</sup>40% de nanopartículas y 60% de polímero líquido

<sup>6</sup>Polibutadieno con Mn de 80.000, preparado como describe en la solicitud de patente de EE.UU. 2007/0142550 A 1

## ES 2 530 191 T3

Tabla 2: Aditivos adicionales en la composición de mezcla madre final (en phr)

	Ejemplo 1 (Control 1)	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo profético 4	Ejemplo comp. 1 (Control 2)	Ejemplo comp. 2	Ejemplo comp. 3
Azufre	~1,3	~1,3	~1,3	~1,3	~1,3	~1,3	~1,3
Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida (acelerador)	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Difenilguanidina (acelerador)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

En cada ejemplo, se amasó una mezcla de los ingredientes mediante el método enumerado en la Tabla 3. Las mezclas finales se laminaron y moldearon a 165°C durante 15 minutos.

5 Tabla 3: Condiciones de mezclado

Mezclador: 300 g Brabender	
Velocidad de agitación: 60 rpm	
Etapa de mezcla madre	
Inicial	110°C
Temperatura	
0 min	cargar polímeros
0,5 min	cargar aceite y negro de carbono
5,0 min	sacar muestra para análisis
Etapa de mezcla final	
Temperatura Inicial	75°C
0 min	cargar mezcla madre
0,5 min	cargar agente de curado y aceleradores
1,25 min	sacar muestra para análisis

Tabla 4: Análisis de los ejemplos

	Ejemplo 1 (Control 1)	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comp. 5 (Control 2)	Ejemplo comp. 6	Ejemplo comp. 7
Resistencia a la tracción de anillo						
Tensión a la rotura por tracción 23°C Tb (Normalizado)	100	118	129	100	110	115

## ES 2 530 191 T3

	Ejemplo 1 (Control 1)	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comp. 5 (Control 2)	Ejemplo comp. 6	Ejemplo comp. 7
Alargamiento a la rotura 23°C (Eb %) (Normalizado)	100	105	94	100	100	90
300% de Módulo a 23°C (M300) (Normalizado)	100	113	145	100	112	134
50% de Módulo a 23°C (M50) (Normalizado)	100	114	144	100	115	139
Tg del compuesto (extrapolada de la tan δ)	-45°C	-43 °C	-40°C			
Resistencia a la rodadura						
tan δ 50°C (Normalizada)	100	110	98	100	105	96
G' 50°C (Normalizado)	100	135	156	100	122	129

Se tomaron mediciones de la resistencia a la tracción e histéresis de las composiciones de caucho vulcanizadas de los ejemplos. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Se realizaron mediciones de la resistencia a la tracción según el procedimiento ASTM-D 412.

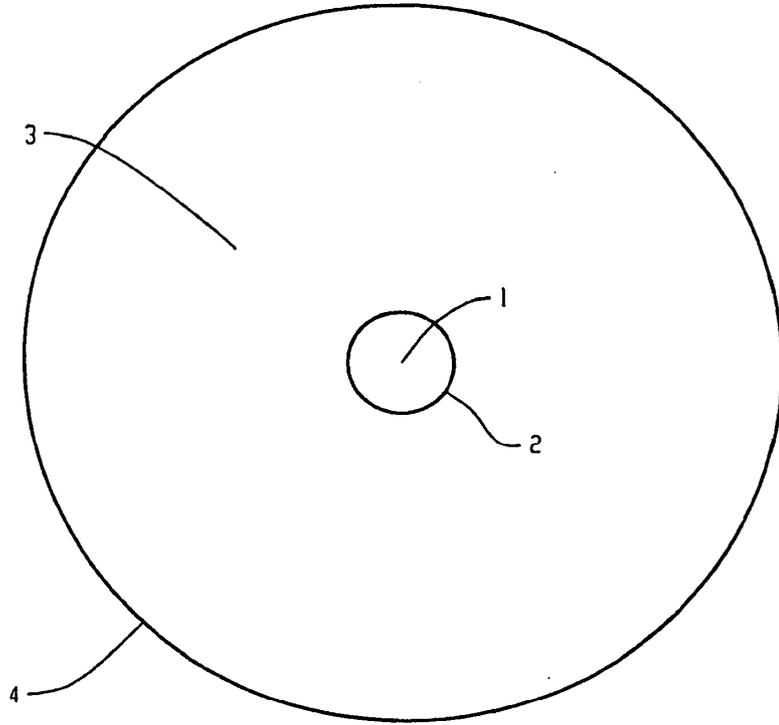
- 5 Para los ejemplos 1, 2, y 3, la geometría de la probeta de ensayo era en forma de anillo de una anchura de 13 mm (0,05 pulgadas) y de un espesor de 19 mm (0,075 pulgadas). La probeta se sometió a ensayo a una longitud calibrada específica de 25 mm (1,0 pulgadas). La pérdida de histéresis se midió con un analizador de viscoelasticidad Dynastat, ajustado a una frecuencia de 1 Hz y 1% de deformación. La geometría de la probeta para este ensayo fue un cilindro de una longitud de 15 mm y un diámetro de 10 mm.
- 10 Para los ejemplos 5, 6, y 7, la geometría de la probeta de ensayo era en forma de anillo de una anchura de 13 mm (0,05 pulgadas) y de un espesor de 19 mm (0,075 pulgadas). El espécimen se sometió a ensayo a una longitud calibrada específica de 1,0 pulgadas (0,254 cm). La pérdida de histéresis se midió con un reómetro ARES de TA Instrument. La geometría de la probeta de ensayo era en forma de cilindro de una longitud de 15 mm y de un diámetro de 9 mm. Se emplearon las siguientes condiciones de ensayo: frecuencia de 5 Hz, 1% de deformación.

15

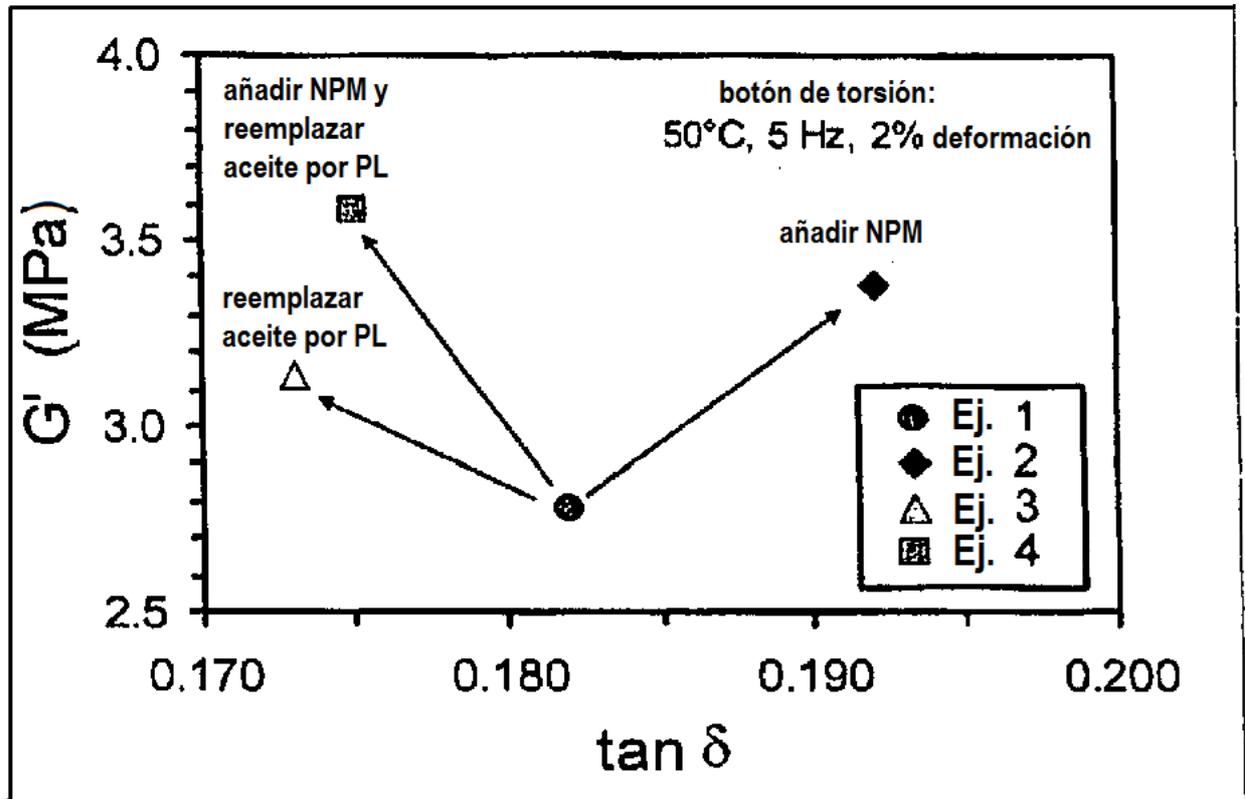
## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar la mezcla sintetizada de nanopartículas y de polímero líquido en un solo reactor en un disolvente, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5 (a) en un recipiente de reacción, polimerizar, o bien el primer monómero para formar un polímero líquido, o bien copolimerizar el primer monómero y el segundo monómero para formar el polímero líquido;
- (b) terminar parcialmente la polimerización con un agente de extinción; y
- (c) añadir un comonómero polifuncional, un monómero mono-vinil aromático, y una carga opcional de iniciador de polimerización para polimerizar el monómero mono-vinil aromático y el primer monómero y el segundo monómero sin polimerizar;
- 10 en donde, dichas nanopartículas tienen un núcleo que incluye el monómero mono-vinil aromático polimerizado y una cubierta que comprende el primer monómero polimerizado o el primer y el segundo monómeros polimerizados.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el agente de extinción termina parcialmente la polimerización, de manera que se terminen de 20 a 95% de las cadenas poliméricas.
- 15 3. El método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de filtrar y secar en tambor la mezcla sintetizada en un solo reactor de nanopartículas y polímero líquido.
4. El método según la reivindicación 1, en donde el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en estireno,  $\alpha$ -metil estireno, 1-vinil naftaleno, 2-vinil naftaleno, 1- $\alpha$ -metil vinil naftaleno, 2- $\alpha$ -metil vinil naftaleno, vinil tolueno, metoxiestireno, t-butoxiestireno, y alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo; y aralquilo y derivados de los mismos, donde el número total de átomos de carbono en el derivado es inferior a 18, o cualquiera de los hidrocarburos aromáticos di- o tri-sustituídos, y mezclas de los mismos.
- 20 5. El método según la reivindicación 1, en donde el primer monómero es un dieno conjugado.
6. El método según la reivindicación 5, en donde el primer monómero se selecciona del grupo que consiste en dienos conjugados  $C_4$ - $C_8$  y mezclas de los mismos.
7. El método según la reivindicación 1, en donde las nanopartículas se reticulan con el comonómero polifuncional.
- 25 8. El método según la reivindicación 1, en donde el agente de reticulación se selecciona del grupo que consiste en diisopropenilbenceno, divinilbenceno, divinil éter, divinil sulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilendimaleimida, N,N'-(4-metil-m-fenil)dimaleimida y/o trimelitato de trialilo, acrilatos y metacrilatos de alcoholes polihídricos  $C_2$ - $C_{10}$ , acrilatos y metacrilatos de polietilenglicol que tienen de 2 a 20 unidades de oxietileno, y poliésteres compuestos por di- y/o polioles, o ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.
- 30 9. El método según la reivindicación 8, en donde el agente de reticulación es divinilbenceno.
10. El método según la reivindicación 1, en donde el primer monómero es butadieno y el segundo monómero es estireno.
11. El método según la reivindicación 1, en donde el núcleo de la nanopartícula tiene una Tg de aproximadamente 60°C o superior.
- 35 12. El método según la reivindicación 1, en donde la cubierta de la nanopartícula tiene una Tg inferior a aproximadamente 0°C.
13. El método según la reivindicación 1, en donde la cubierta de la nanopartícula tiene una Tg entre aproximadamente 0°C y aproximadamente -70°C.
- 40 14. El método según la reivindicación 1, en donde el núcleo de la nanopartícula tiene una Tg de al menos aproximadamente 60°C superior a la Tg de la cubierta.
15. El método según la reivindicación 1, en donde el polímero líquido tiene un Mw de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 120.000.
16. El método según la reivindicación 1, en donde las nanopartículas se forman por auto-ensamblaje de las micelas.
- 45 17. El método según la reivindicación 15, en donde las nanopartículas tienen un núcleo que comprende estireno reticulado con divinilbenceno y una cubierta que comprende butadieno.
18. El método según la reivindicación 1, en donde el agente de reticulación se añade antes del iniciador de polimerización y del monómero mono-vinil-aromático.

19. El método según la reivindicación 1, en donde el agente de extinción se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, e isopropanol.
20. El método según la reivindicación 1, en donde el agente de extinción es un agente funcionalizante.
21. El método según la reivindicación 20, en donde el agente funcionalizante es tetracloruro de estaño.
- 5 22. El método según la reivindicación 1, en donde la polimerización o copolimerización de la etapa (a) se inicia con un iniciador aniónico.
23. El método según la reivindicación 1, en donde las etapas se llevan a cabo en el mismo recipiente de reacción.
24. Un método para preparar una composición de caucho, comprendiendo dicho método:  
preparar una mezcla de nanopartículas y polímero líquido según la reivindicación 1; y
- 10 añadir la mezcla a la composición de caucho.
25. Un método para preparar un neumático con nanopartículas y polímero líquido, comprendiendo dicho método:  
preparar una mezcla de nanopartículas y polímero líquido según la reivindicación 1;  
añadir la mezcla a una composición de caucho.  
moldear la composición de caucho formando una banda de rodadura de un neumático; y
- 15 construir un neumático usando la banda de rodadura de neumático.
26. Una composición de materia obtenible mediante el método según la reivindicación 1, que consiste esencialmente en:  
nanopartículas micelares de tipo núcleo-cubierta; y  
un polímero líquido con un Mw de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 120.000;
- 20 en donde, las nanopartículas se dispersan y mezclan dentro del polímero líquido.
27. La composición de materia según la reivindicación 26, en donde las nanopartículas y el polímero líquido están presentes en una relación de 25:75 a 40:60.



*Fig. 1*



**Figura 2**