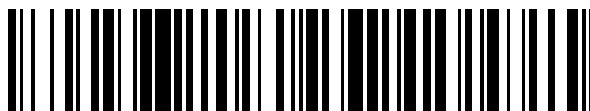


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 453**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 7/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2012 E 12781482 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2880089**

54 Título: **Caucho natural que contiene nanocarbono**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2016

73 Titular/es:

**AMRIL AG (100.0%)
Baarerstr. 10
6304 Zug, CH**

72 Inventor/es:

**ISMAIL, SURINA y
SAMSURI, AZEMI BIN**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 574 453 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

Caucho natural que contiene nanocarbono

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de nanocarbono (nanotubos de carbono y/o nanofibras de carbono) en la preparación de caucho natural reforzado.

Experiencia técnica

10 Los nanotubos de carbono (CNT) son alótropos de carbono con una estructura atómica única que consiste en átomos de carbono unidos covalentemente dispuestos en cilindros largos con diámetros típicos en el intervalo de 1 a 50 nm y una amplia variedad de longitudes (Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications; edited by Sabu Thomas and Ranimol Stephen, John Wiley & Sons, 2010). Basado en el creciente conocimiento acerca de las propiedades físicas y químicas, las estructuras de carbono de nanotamaño, tales como nanotubos de carbono o nanofibras de carbono (CNT o CNF) han encontrado una amplia gama de aplicaciones industriales, incluyendo transistores de efecto de campo, alambres cuánticos unidimensionales, emisores de campo y almacenamiento de hidrógeno. Los nanotubos de carbono individuales se caracterizan por una alta relación de aspecto (300 a 1000), alta flexibilidad y combinación única de propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Las combinaciones de estas propiedades con una densidad de masa muy baja las hacen potencialmente útiles como fibras de refuerzo ideales para materiales compuestos poliméricos de alto rendimiento.

20 Sin embargo, uno de los principales problemas para el uso eficaz de los nanotubos de carbono como refuerzo de matrices de polímero es lograr una buena dispersión en el material compuesto, independiente de la forma de relleno y la relación del aspecto. A menos que se obtenga una dispersión uniforme de CNT dentro de la matriz de polímero, no se consigue la mejora de la resistencia mecánica y otras propiedades físicas relevantes. La incorporación directa de CNT en caucho natural seco a través de procesos como los utilizados para otros materiales de carga comunes de mezcla no es tan fácil como, por ejemplo, la incorporación de carbón negro. El caucho es un material muy viscoso. Es una tarea muy difícil de dispersar un material muy ligero, tal como CNT en un medio muy viscoso tal como caucho natural y otros elastómeros. Equipos de mezcla convencionales, tales como molinos de 2 rodillos, amasadoras y mezcladoras internas o incluso extrusoras de doble tornillo, no son capaces de proporcionar la dispersión eficiente de los CNT en la matriz de caucho.

30 La mayoría de los informes y publicaciones referentes a materiales de carga en forma de nanopartículas de polímeros relacionados con termoplásticos, pero casi ninguno con caucho seco. La razón principal es que es más difícil de mezclar materiales de carga en forma de nanopartículas en el caucho que en termoplásticos ya que el primero es un material mucho más viscoso que el último, porque el peso molecular del caucho es sustancialmente mayor que el de los termoplásticos. El aspecto más importante de la mezcla es la dispersión final del material de carga en la matriz de caucho.

35 Los nanotubos de carbono como por lo general se suministran contienen gran parte de los agregados, pero el refuerzo proviene de partículas individuales. La intercalación y exfoliación denotan dispersión e interacción de CNT con la matriz de polímero, respectivamente. Si la intercalación y exfoliación no se alcanzan durante el mezclado, el resultado final es muy pobre en resistencia mecánica. Por lo tanto, la mezcla de CNT con caucho utilizando métodos convencionales no produce las propiedades físicas deseadas y la resistencia mecánica. La causa fundamental del problema está asociada a la mala dispersión del nanocarbono en la matriz de caucho, debido a la alta viscosidad del caucho seco.

40 La Solicitud de la Patente China CN 1663991 A describe un caucho natural en polvo modificado por CNT y un método de preparación de la misma. Dicho caucho natural en polvo se caracteriza porque la relación en masa de CNT con el caucho seco del látex de caucho natural está en el intervalo de 1% a 50%. El método de preparación del caucho modificado requiere que los CNT se sometan a un tratamiento ácido para que sean hidrófilos. El método comprende además las etapas de mezclado de los CNT tratados con un dispersante y agua desionizada para formar una suspensión CNT/agua; modificar el valor de pH de la suspensión entre 9 a 12; mezclar la suspensión con látex de caucho natural para formar un caucho natural de látex líquido añadido con CNT; y secar por pulverización el látex para obtener el polvo de caucho natural modificado con CNT.

50 Del mismo modo, la Solicitud de la Patente China CN 1673261 A describe una suspensión líquida de caucho natural añadido con nanotubos de carbono caracterizada porque el contenido de sólidos totales de los CNT y el caucho seco del látex de caucho natural está en el intervalo de 5% a 30% y un método de preparación de dicha suspensión líquida de caucho natural, caracterizada porque el método comprende las etapas de (i) tratamiento de la superficie de CNT de tal manera que se convierta en hidrófilos; (ii) mezclar los CNT con dispersante y agua desionizada para obtener una suspensión CNT/agua, en donde la relación de masa de dispersante con los dichos CNT está en el intervalo de 5% a 20%; (iii) ajustar el pH de la suspensión entre 9 a 12; y (iv) mezclar homogéneamente la

suspensión CNT/agua ajustada a pH con látex natural para obtener una suspensión líquida de caucho natural con CNT añadidos.

Además, JP2004210830 revela composiciones de elastómeros, tales como neumáticos y métodos para su fabricación; JP2004101958 revela métodos para la preparación de rodillos de espuma conductores mezclados con nanotubos de carbonos apropiados para uso en máquinas de impresión y similares; EP2338697 revela un componente de neumático que contiene un compuesto de caucho que comprende un caucho basado en un dieno y de 0.5 a 20 phr de nanotubos de carbono; EP1749853 revela materiales compuestos que incluyen un elastómero, nanofibras de carbono y carbón negro de en donde las nanofibras de carbono, y el negro de carbono se dispersan en el elastómero; EP1659158 revela un método de fabricación de películas delgadas que incorporan nanofibras de carbono dentro de una matriz de elastómero en donde dichas nanofibras de carbono se dispersan en el elastómero; KR1020050027415 revela composiciones de caucho de banda de rodadura de sílice antiestáticas que comprenden nanotubos de carbono; JP2005046605 revela composiciones de caucho natural que comprenden materiales de nanocarbono para su uso en los zapatos; y WO03/060002 revela composiciones de caucho que comprenden nanotubos de carbono como agentes de refuerzo.

Sin embargo, sigue existiendo una necesidad de simplificar la preparación de caucho natural reforzado con nanocarbono y para mejorar las propiedades mecánicas de los mismos. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una forma sencilla de superar el problema de la elevada viscosidad del caucho natural seco que por lo tanto conduce a la aglomeración y a la muy baja dispersión de nanocarbono en la matriz de caucho que a su vez resulta en pobres propiedades mecánicas, especialmente pobre resistencia mecánica. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una composición de caucho natural reforzado con nanocarbono que tiene o resulta en la mejora de las propiedades físicas y mecánicas, tales como dureza mejorada, módulo mejorado y/o una mejor resistencia a la tracción.

Resumen de la invención

Con el fin de conseguir estos objetos, la invención proporciona una composición de caucho natural que comprende 5 partes por cien de caucho (pphr), partes en peso por cien partes en peso de caucho, o menos de nanocarbono, en donde la composición se prepara a partir de una dispersión de nanocarbono y látex de caucho natural, proporcionando una dispersión uniforme de nanocarbono en un medio acuoso, y la adición de la dispersión de nanocarbono a un látex de caucho natural, y en donde el nanocarbono no ha sido sometido a un tratamiento ácido antes de la incorporación en la composición de caucho.

Además, la invención también proporciona un método de fabricación de una composición de caucho natural que comprende nanocarbono, en donde el método comprende las siguientes etapas: (i) proporcionar una dispersión uniforme de nanocarbono en un medio acuoso, y (ii) combinar la dispersión de nanocarbono con un látex de caucho natural; y en donde el nanocarbono no se somete a un tratamiento ácido antes de la incorporación en la composición de caucho y la composición de caucho natural comprende 5 (pphr), partes en peso por cien partes en peso de caucho, o menos de nanocarbono.

La invención proporciona adicionalmente una composición de caucho natural que comprende 5 partes por cien de caucho (pphr), partes en peso por cien partes en peso de caucho, o menos de nanocarbono, en donde la composición se prepara a partir de una dispersión de nanocarbono y látex de caucho natural, proporcionando una dispersión uniforme de nanocarbono en un medio acuoso, y la adición de la dispersión de nanocarbono a un látex de caucho natural, y en donde el nanocarbono no ha sido sometido a un tratamiento ácido antes de la incorporación en la composición de caucho en donde el pH de la dispersión de nanocarbono y/o el pH del látex de caucho natural es/son ajustados de manera que la diferencia entre el pH del nanocarbono de dispersión y el pH del látex de caucho natural es inferior a 2 unidades de pH antes de que se combinen la dispersión y el látex.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie fracturada de caucho natural vulcanizado mezclado con 5 pphr de CNT con un aumento de 10,000 veces.

La figura 2 es una imagen SEM de la superficie fracturada de caucho natural vulcanizado lleno de 2 pphr de CNT obtenido de acuerdo con la invención con un aumento de 10,000 veces.

Descripción detallada de la invención

El caucho natural utilizado en la invención puede ser cualquier caucho natural. El caucho natural se emplea en forma de un látex, esto es, una dispersión estable (emulsión) de micropartículas de caucho en un medio acuoso. El látex se puede proporcionar como un concentrado de látex, por ejemplo, como un denominado látex de caucho natural (NR) de alto amoníaco (HA). Tal concentrado puede ser diluido con agua destilada (con el fin de reducir la viscosidad del látex para facilitar la mezcla con la dispersión de nanocarbono) antes de que el látex se combine con la dispersión de nanocarbono. Un caucho natural preferido es el caucho estándar de Malasia (SMR), por ejemplo,

- SMR 10. Otros tipos de caucho natural que se pueden utilizar, como el látex, en la presente invención son caucho natural químicamente modificado tal como el caucho natural epoxidado (ENR), por ejemplo, ENR 25 y ENR 50. El término "nanocarbono" se usa en este documento para denotar formas de tamaño de nano-partículas de carbono, especialmente los nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de grafito (GNFS) y/o nanofibras de carbono (CNFs). Se prefieren los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono pueden ser de una, dos o múltiples paredes. Los nanotubos de carbono preferidos tienen una longitud de <50 µm y/o un diámetro exterior de <20 nm. Los nanotubos de carbono preferidos tienen una pureza-C de > 85% y carbono amorfo libre no detectable. Tales nanotubos de carbono se suministran por lo general en forma de haces de aglomerados con dimensiones medias de 0.05 a 1.5 mm.
- El nanocarbono se emplea en la invención sin someterlo a un tratamiento ácido. En particular, el nanocarbono no se somete a ningún tratamiento para que sea más hidrófilo.
- El nanocarbono se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión de nanocarbono. La dispersión de nanocarbono se combina entonces con el látex de caucho natural.
- La concentración del nanocarbono en la dispersión de nanocarbono utilizada en la presente invención es generalmente de 1% a 50% en peso. Preferiblemente, la concentración es de 2% a 10%, más preferiblemente 3% a 5% en peso (expresado como el peso de nanocarbono en relación con el peso total de la dispersión).
- La dispersión de nanocarbono comprende la etapa de formación de una suspensión de la nanocarbono en un medio acuoso que contiene un surfactante y, opcionalmente, un estabilizador. La suspensión formada de este modo es entonces sometida preferiblemente a la molienda, por ejemplo, mediante molienda por bolas, para romper cualquier aglomeración o agregación de nanocarbono. El proceso de molienda da como resultado una dispersión uniforme de nanocarbono. El proceso de molienda se lleva a cabo por lo general durante 6 a 48 horas, preferiblemente durante 12 a 24 horas.
- El pH de la dispersión de nanocarbono y/o del látex de caucho natural es/son ajustados para que los dos valores de pH se conviertan en similares o idénticos antes de que se combinen la dispersión y el látex. Preferiblemente, la diferencia entre el pH de la dispersión de nanocarbono y el pH del látex del caucho natural es inferior a 2 unidades de pH, más preferiblemente menos de 1 unidad de pH, lo más preferiblemente menos de 0,5 unidades de pH antes que la dispersión y el látex se combinen. Típicamente, el pH del látex de caucho natural empleado en la invención está entre 10 y 12 (tal como se recibe desde el proveedor) y el pH de la dispersión de nanocarbono se ajusta a la del látex de caucho natural, si es necesario, mediante la adición de una base, tal como KOH, a la dispersión antes de que se mezcle con el látex.
- La dispersión de nanocarbono y el látex de caucho natural se pueden combinar añadiendo la dispersión de nanocarbono (y opcionalmente un surfactante) al látex de caucho natural, por ejemplo, mediante la descarga del primero en un recipiente que contiene el último. La mezcla así obtenida se somete generalmente a agitación mecánica hasta que se obtenga una mezcla uniforme.
- La mezcla que contiene el látex de caucho natural y del nanocarbono puede entonces coagularse por métodos conocidos, por ejemplo, mediante la adición de ácido acético. El coágulo formado de este modo se puede lavar con agua y ser exprimido para eliminar el exceso de surfactantes y agua. El coágulo se puede cortar en pequeños gránulos y se lava con agua. Estos gránulos entonces pueden ser secados, por ejemplo, en un horno calentado eléctricamente, hasta que estén completamente secos. El producto seco resultante, se puede utilizar en forma granulada o puede ser presionado en una forma de bala (caucho de bloque). El producto seco se puede utilizar como lote maestro de caucho natural para una amplia variedad de aplicaciones de caucho natural como el caucho en seco convencional, tales como los grados SMR.
- La composición de caucho natural de la presente invención comprende 5 pphr o menos de nanocarbono. Preferiblemente, comprende no menos de 2 pphr de nanocarbono. ("Pphr" significa partes (en peso) por cien partes (en peso) de caucho, por lo que la composición contiene 5 g o menos de nanocarbono por 100 g de caucho). Se encontraron composiciones que comprenden más de 5 pphr de nanocarbono que dan lugar a peores propiedades mecánicas. Preferiblemente, la composición contiene de 2 a 5 pphr, más preferiblemente de 2.5 a 4.5 pphr, aún más preferiblemente de 3 a 4 pphr de nanocarbono.
- Por lo tanto, la composición y el método de la presente invención superan el problema de la mala dispersión de nanocarbono cuando se mezcla directamente el nanocarbono con el caucho seco y el rendimiento de propiedades físicas mejoradas y resistencia mecánica de la composición de caucho.
- En particular, la resistencia a la tracción puede ser utilizada para evaluar la calidad del caucho vulcanizado resultante de la composición de caucho de la invención porque es sensible a los defectos que surgen de una mala dispersión del material de la carga, moldeado imperfecto e impurezas. (Esto se debe a aglomerados de material de carga actúan como un defecto y proporcionan sitios para la alta concentración de esfuerzos en donde se produce el fallo). Hay una fuerte correlación entre la mala dispersión del material de carga y baja resistencia a la tracción.

La invención proporciona una forma sencilla para dispersar de manera eficaz y uniforme el nanocarbono en una matriz de caucho natural. Dado que el látex de caucho está en forma líquida, el problema de un medio muy viscosa resultante de la utilización de caucho seco se elimina. (La alta viscosidad del caucho seco crea problemas con la dispersión de nanocarbono, y en consecuencia el nanocarbono forma aglomerados grandes en la matriz de caucho que conducen a la mala resistencia mecánica). La invención también proporciona una mejora sobre las enseñanzas de la técnica anterior (especialmente CN 1663991 A y CN 1673261 A) ya que evita la necesidad de llevar a cabo un tratamiento ácido del nanocarbono y ya que da lugar a mejores propiedades físicas y mecánicas, tales como dureza mejorada, módulo mejorado y/o una mejor resistencia a la tracción.

Ejemplos

- 10 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar la invención.

El nanocarbono utilizado en los ejemplos consistió en nanotubos de carbono que tienen una longitud de <50 µm y un diámetro exterior de <20 nm; que tenía una pureza-C > 85% y carbono amorfo libre no detectable. En los ejemplos de acuerdo con la invención, se emplea en forma de suministro, esto es, sin tratamiento previo. En ese estado existían como haces aglomerados de CNT con dimensiones medias de 0.05 a 1.5 mm.

- 15 Todos los porcentajes indicados en los ejemplos son en peso a menos que se indique lo contrario. Como es común en el campo de la tecnología del caucho, "pphr" significa partes por cien partes de caucho.

Ejemplo 1

1. Preparación de la suspensión de nanocarbono y la dispersión de nanocarbono

- 20 Una dispersión de nanocarbono al 1% se preparó de la siguiente manera: 3 g de nanocarbono fueron puestos en un vaso de precipitados de vidrio (500 ml) que contiene 15 g de un surfactante y 282 g de agua destilada. La mezcla se agitó por medio de agitador mecánico a 80 rpm durante aproximadamente 10 minutos para obtener una suspensión de nanocarbono. La suspensión se transfiere a un molino de bolas para la molienda de romper cualquier aglomerado de nanocarbono. La molienda con el molino de bolas se llevó a cabo durante 24 horas para obtener una dispersión de nanocarbono, que después se transfiere a un recipiente de plástico.

- 25 El surfactante se utiliza en forma de una solución de 10% a 20%.

De una manera análoga, una dispersión de nanocarbono al 3% se preparó a partir de 9 g de nanocarbono, 45 g de surfactante y 246 g de agua destilada.

El pH de la dispersión se ajustó (mediante la adición de KOH) a la del látex en la medida que se iba a ser añadido.

2. Preparación de mezclas maestras de caucho natural con un contenido de nanocarbono

- 30 La dispersión de nanocarbono preparado como se describe anteriormente se mezcló con concentrado de látex de caucho natural de altos nivel de amoníaco (látex HA NR). El concentrado de látex se diluyó primero con agua destilada para reducir su concentración con el fin de reducir la viscosidad del látex para facilitar la mezcla con la dispersión de nanocarbono. A continuación, la mezcla con la dispersión de nanocarbono se llevó a cabo en presencia de aproximadamente 5 pphr de surfactante (empleado como solución 5% a 20%).

- 35 La dispersión de nanocarbono y el surfactante fueron descargados en un vaso de precipitados que contiene el látex de caucho natural (NR). La mezcla se sometió a agitación mecánica.

- 40 El látex NR se coaguló con ácido acético. El coágulo formado se lavó con agua y se exprimió para eliminar el exceso de surfactantes y agua. El coágulo se cortó en pequeños gránulos y se lavó con agua. Estos gránulos se secaron en un horno calentado eléctricamente hasta que estaban completamente secos para obtener un lote madre de caucho natural que contiene nanocarbono.

La cantidad de nanocarbono en la dispersión y la cantidad de la dispersión y el látex se eligen de modo que se obtenga una relación predeterminada de nanocarbono con el caucho (expresada en este documento en términos de pphr). Más específicamente, el lote madre de acuerdo con la invención contenía 2 pphr de nanocarbono.

- 45 Para la comparación, mezclas que contienen 5 pphr y 10 pphr de nanocarbono, respectivamente, se prepararon a partir de SMR 10. El nanocarbono se mezcló directamente con SMR10 en un mezclador interno de laboratorio (Haake) de 399 ml de capacidad. De lo contrario, todos los ingredientes de la composición en las mezclas comparativas fueron los mismos que en el lote madre de acuerdo con la invención.

3. Examen de las propiedades físicas

Los lotes madre preparadas como se ha descrito anteriormente se vulcanizan de la siguiente manera:

Un compuesto de caucho se preparó mezclando el lote madre con azufre, acelerador, óxido de zinc y ácido esteárico mediante el uso de ya sea un molino de 2 rodillos o en un mezclador interno de laboratorio. La característica de curado del caucho compuesto se determinó por medio de curómetro a 150°C. Una hoja de vulcanizado de espesor uniforme se preparó mediante moldeo por compresión, y se vulcaniza a su estado óptimo de curado a 150°C.

La dureza (en términos del Grado Internacional de Dureza de Caucho (IRHD)), el 100% y el 300% módulo (estrictamente hablando, estrés en el 100% y 300% de deformación; M100 y M300) y la resistencia a la tracción se determinan entonces por métodos estándar. La resistencia a la tracción se midió utilizando una máquina de tracción de acuerdo con ISO 37. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Propiedades físicas

Cantidad nanocarbono (pphr)	2	5*	10*
Dureza (IRHD)	48	34	35
Módulo M100 (MPa)	1.14	1.4	0.6
Módulo M300 (MPa)	3.14	1.2	0.57
Resistencia a tracción (MPa)	26.3	10.4	11.2
* Para la comparación (no de acuerdo con la invención)			

Los datos muestran que las propiedades físicas del caucho vulcanizado se ven afectadas por la cantidad de nanocarbono incorporado en el caucho y la forma en que el nanocarbono se incorpora en la composición de caucho. La composición con 2 pphr de nanocarbono dio una mayor dureza, un mayor módulo y una mayor resistencia a la tracción con las composiciones comparativas con 5 y 10 pphr de nanocarbono.

Esto muestra que el nanocarbono es mejor dispersado en la composición de acuerdo con la invención que en las composiciones comparativas.

Ejemplo 2

Un examen del grado de dispersión de nanocarbono en el caucho se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Imágenes de SEM se registraron de las superficies fracturadas de los compuestos de caucho vulcanizado obtenidas de la siguiente manera:

(a) 5 pphr de nanocarbono fue mezclado directamente con SMR 10 (Caucho Estándar de Malaysian 10, un conocido caucho técnicamente especificado) utilizando el equipo de mezcla convencional (para comparación; no de acuerdo con la presente invención)

(b) 3 pphr de nanocarbono fue incorporado en el caucho como se describe en el ejemplo 1

Las imágenes SEM de las morfologías superficiales se muestran en las figuras 1 y 2, respectivamente. La figura 1 muestra una clara evidencia de nanocarbono inmerecido que existe como un aglomerado grande. La figura 2, por el contrario, no muestra evidencia de la aglomeración, esto es que el nanocarbono se dispersa uniformemente en la matriz de caucho.

Esta evidencia experimental demuestra que la mezcla directa de nanocarbono con caucho seco utilizando un equipo de mezcla convencional no es apropiada para producir una dispersión uniforme de nanocarbono en la matriz de caucho.

Ejemplo 3

Los procedimientos del Ejemplo 1 se repitieron, excepto que, antes de la formación de la suspensión de nanocarbono, el nanocarbono se sometió a un tratamiento ácido de la siguiente manera:

Se añadió 1 g de nanocarbono a 10 ml de una solución de ácido que contienen ácido sulfúrico y ácido nítrico (relación en volumen de ácido sulfúrico: ácido nítrico = 3: 1). La mezcla se calentó durante 30 minutos. A partir de entonces, el nanocarbono se enjuagó y se secó para obtener nanocarbono tratado en ácido hirviendo.

El uso del nanocarbono tratado con ácido, un lote madre de látex se preparó como en el ejemplo 1; la cantidad de nanocarbono era de 2 pphr. Se determinó la dureza, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Los resultados se muestran en la tabla siguiente junto con los resultados correspondientes obtenidos con nanocarbono sin tratar.

Propiedades físicas

	Nanocarbono sin tratar	Nanocarbono tratado *
Dureza (IRHD)	48	46
Resistencia tracción (MPa)	26.3	20.0
Alargamiento a rotura (%)	612	492
* Para la comparación (no de acuerdo con la invención)		

5

Claramente, las propiedades mecánicas obtenidas con nanocarbono sin tratar de acuerdo con la presente invención son significativamente mejores que los obtenidos con ácido nanocarbono tratado de acuerdo con la técnica anterior.

Reivindicaciones

1. Una composición de caucho natural que comprende 5 pphr, partes en peso por cien partes en peso de caucho, o menos de nanocarbono,
5 en donde la composición se prepara a partir de una dispersión de nanocarbono y látex de caucho natural, proporcionando una dispersión uniforme de nanocarbono en un medio acuoso, y
la adición de la dispersión de nanocarbono a un látex de caucho natural, y
en donde el nanocarbono no ha sido sometido a un tratamiento ácido antes de la incorporación en la composición de caucho.
- 10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el nanocarbono comprende nanotubos de carbono que tiene una longitud de <50 µm y un diámetro exterior de <20 nm.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el nanocarbono tiene una pureza-C de > 85% y carbono amorfo libre no detectable.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende no menos de 2 pphr, partes en peso por cien partes en peso de caucho, de nanocarbono.
- 15 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición es una composición líquida obtenida mediante la combinación de una dispersión líquida del nanocarbono y un látex de caucho natural.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición es una composición seca obtenida por coagulación del caucho natural en la composición de acuerdo con la reivindicación 5 y secado del coagulado.
- 20 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el pH de la dispersión de nanocarbono y/o el pH del látex de caucho natural está/están ajustado(s) de manera que la diferencia entre el pH de la dispersión de nanocarbono y el pH del látex de caucho natural es inferior a 2 unidades de pH antes de que se combinen la dispersión y el látex.
8. Un método de fabricación de una composición de caucho natural que comprende nanocarbono, en donde el método comprende las siguientes etapas:
25 proporcionar una dispersión uniforme de nanocarbono en un medio acuoso, y
la combinación de la dispersión de nanocarbono con un látex de caucho natural,
y en donde el nanocarbono no se somete a un tratamiento ácido antes de la incorporación en la composición de caucho y la composición de caucho natural comprende 5 pphr, partes en peso por cien partes en peso de caucho, o menos de nanocarbono
- 30 y en donde el pH de la dispersión de nanocarbono y/o el pH del látex de caucho natural está/están ajustado(s) de manera que la diferencia entre el pH de la dispersión de nanocarbono y el pH del látex de caucho natural es inferior a 2 unidades de pH antes de que se combinen la dispersión y el látex.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el nanocarbono comprende nanotubos de carbono que tienen una longitud de <50 µm y un diámetro exterior de <20 nm.
- 35 10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el nanocarbono tiene una pureza-C de > 85% y carbono amorfo libre no detectable.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la composición comprende no menos de 2 pphr de nanocarbono, partes en peso por cien partes en peso de caucho.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la dispersión de nanocarbono contiene un surfactante.
- 40 13. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la concentración de nanocarbono en la dispersión de nanocarbono es 2% a 10% en peso.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la etapa de proporcionar la dispersión de nanocarbono comprende las etapas de formar una suspensión de nanocarbono en un medio acuoso que contiene un surfactante y someter la suspensión a la molienda.

15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en donde la molienda es en un molino de bolas.

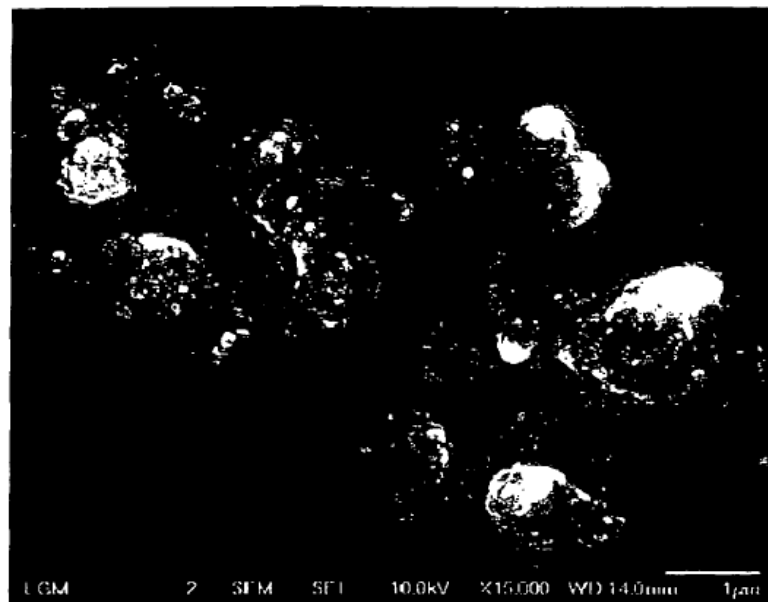


Fig. 1

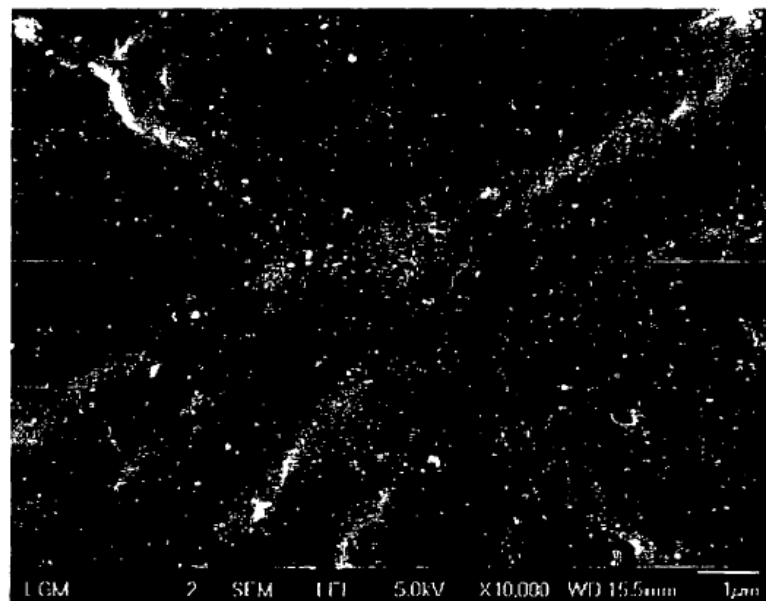


Fig. 2