

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 533**

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

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2012** **PCT/IB2012/002563**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014** **WO2014020374**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2012** **E 12815763 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 2880090**

54 Título: **Composiciones mejoradas de caucho natural**

30 Prioridad:

02.08.2012 WO PCT/MY2012/000221

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2017

73 Titular/es:

AMRIL AG (100.0%)
Baarerstrasse 10
6304 Zug, CH

72 Inventor/es:

ISMAIL, SURINA y
SAMSURI, AZEMI, BIN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 620 533 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

Composiciones mejoradas de caucho natural

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones mejoradas de caucho natural. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de caucho natural mejoradas que tienen nanocarbono y negro de carbono como agentes de refuerzo, en donde el nanocarbono está predisperso de forma uniforme dentro del componente de caucho.

Antecedentes de la invención

- 10 La industria del caucho es la segunda industria más grande del mundo después del hierro y el acero, con un 92% del suministro global de caucho natural procedente de Asia, y su uso principal en términos comerciales relacionados con la fabricación de neumáticos con una proyección reciente de la demanda global para llegar a 3.3 mil millones de unidades creando un mercado de \$ 220 mil millones en 2012. Como tal, la unidad para proporcionar productos para todos los sectores dentro de este mercado, alto rendimiento, trabajo pesado, automóvil, camión, autobús y similares es extremadamente alto.

- 15 Después del descubrimiento de estructuras de carbono nanométricas, también conocidas como nanocarbonos/nanotubos, y su combinación única de resistencia extraordinaria, por ejemplo resistencia a la tracción mayor que el acero con sólo una sexta parte de su peso, y propiedades de conductividad térmica eficientes, han sido de gran interés en el uso de tales materiales, tales como por ejemplo nanotubos de carbono (CNT) también a veces denominados tubos de bucky que son alótropos de carbono, como agentes de refuerzo en estructuras de polímero.

- 20 Se ha postulado que los CNT pueden tener mayor afinidad y, por lo tanto, potencial para mejorar la resistencia, en matrices de polímeros basados en hidrocarburos insaturados, en lugar de sistemas saturados. Los primeros estudios de Qianet. al., Applied Physics Letters, 2000: 76(20), p. 2868-2870 confirmaron que la adición de cantidades relativamente bajas de CNT a la matriz polimérica de poliestireno insaturado condujo a mejoras significativas en la resistencia a la tracción y la rigidez y ha contribuido al deseo de incorporar CNT en otros sistemas poliméricos.

- 25 Existen numerosas publicaciones relacionadas con la utilidad de nanopartículas como agentes de refuerzo para diversos polímeros termoplásticos, pero relativamente pocas relacionadas con la utilidad de nanocarbono en caucho natural (NR) de polímero, cis-poliisopreno insaturado a base de hidrocarburo.

- 30 Se cree que la combinación de la naturaleza específica del caucho natural y en particular su alta viscosidad inherente y las dificultades asociadas con la administración de nanocarbono en forma de partículas en el ambiente de mezcla deseado han hecho que la incorporación efectiva, también denominada dispersión, de nanocarbono en caucho natural un desafío. De este modo, sería deseable proporcionar composiciones de caucho que tengan nanocarbono dispersado dentro del componente de caucho (como mezcla maestra) del mismo

- 35 El negro de carbono se ha utilizado como un agente de refuerzo para productos de caucho, y en particular para aumentar la resistencia al desgaste de la banda de rodadura durante más de un siglo. En la década de 1940 el uso de negro de carbono se complementó con la introducción de sílicas altamente activas. El negro de carbono o los materiales a base de sílica (sílicas o silanos) se usan ahora comúnmente como agentes de refuerzo o agentes de carga, para mejorar la resistencia a la tracción y las propiedades mecánicas de los productos de caucho y en particular del caucho para uso en neumáticos. Generalmente, se considera que el negro de carbono es más eficaz para reforzar las bandas de rodadura de caucho que la sílica a menos que se use también un agente de acoplamiento para mejorar la unión entre las partículas de sílica y el caucho. Por lo general, los neumáticos utilizan niveles relativamente altos de negro de carbono (20-50 partes por ciento de caucho, pphr) dependiendo del tipo de neumático. Tal como lo describen Carretero-Gonzalez et al., "Effect of Nanoclay on Natural Rubber Microstructure", Macromolecules, 41 (2008), p6763, el uso de grandes cantidades de tales agentes de carga minerales puede conducir a productos finales pesados y el reemplazo con nanopartículas puede tener ventajas, para la distribución del agente de carga dentro del caucho.

- 45 Durante mucho tiempo ha sido un objetivo en el diseño de neumáticos proporcionar un neumático que tenga una resistencia de rodadura (baja) deseable mientras que proporciona la adherencia húmeda (alta) deseable y la resistencia al desgaste. Un método probado para resolver esta dicotomía ha sido reemplazar parte (o la totalidad) del agente de refuerzo de negro de carbono en la banda de rodadura del neumático con un agente de refuerzo de sílica. Esto ha dado lugar a neumáticos capaces de un mayor rendimiento, pero con un coste correspondientemente más alto debido a la inclusión de la sílica y componentes de acoplamiento.

- 50 También se ha propuesto que nanomateriales, tales como CNT, pueden tener potencial como agentes de carga minerales de reemplazo debido a su tamaño pequeño, área de superficie alta y excelente relación de aspecto. Abdul-Lateef et al., "Effect of MWSTs on the Mechanical and Thermal Properties of NR", The Arabian Journal for Science and Engineering, Vol 35, No. 1 C, (2010), p 49, describe que la resistencia a la tracción, elasticidad y tenacidad se mejoraron linealmente con niveles crecientes de CNT.

LA WO 03/060002 describe composiciones de caucho que comprenden CNT de baja pureza como potenciales agentes de refuerzo de reemplazo para ya sea todo o parte del componente de negro de carbono y demostró que reemplazar una cantidad equivalente del componente de negro de carbono con MWCNT de paredes múltiples en una composición de caucho apropiada para uso en neumáticos, condujo a una resistencia a la tracción y elasticidad mejoradas.

- 5 Un objeto de al menos un aspecto de la presente invención es obviar o mitigar al menos uno o más de los problemas antes mencionados.

Un objeto adicional de al menos un aspecto de la presente invención es proporcionar composiciones de caucho natural mejoradas que tengan nanocarbono y negro de carbono como agentes de refuerzo apropiados para su uso en neumáticos de vehículos para la industria automotriz.

10 Resumen de la invención

- 15 El solicitante ha desarrollado ahora una nueva composición de caucho apropiada para uso en neumáticos con nanocarbono y negro de carbono como agentes de refuerzo y que incluye una relación única de caucho: nanocarbono: negro de carbono en donde el nanocarbono está predisperso de forma uniforme dentro del componente de caucho. Las formulaciones novedosas e inventivas desarrolladas por el solicitante proporcionan tanto ventajas de procesamiento tales como tiempo de curado más largo y ventajas de rendimiento tales como mayor tiempo de estallido y baja acumulación de calor además de demostrar propiedades físicas deseables tales como resistencia a la tracción, dureza, elasticidad, resiliencia y similares.

- 20 Hasta hace poco, todavía no ha sido posible explorar y explotar completamente el potencial del nanocarbono como un agente de refuerzo de caucho debido a las dificultades asociadas a la dispersión en el procesamiento. El solicitante también ha desarrollado un nuevo proceso para la provisión de mezclas maestras que comprenden nanocarbono predispersado en caucho. Las formulaciones de acuerdo con la invención utilizan tales mezclas maestras para el componente de caucho y nanocarbono.

- 25 El solicitante ha encontrado que es posible proporcionar composiciones de caucho, apropiadas para uso en neumáticos, que tienen mejoras en la abrasión por desgaste y resistencia a la rodadura, reducción de la acumulación de calor (HBU) y tiempos de estallido más largos, así como proporcionar resistencia, dureza y aguante, en comparación con las composiciones de caucho convencionales, utilizando mezclas particulares de nanocarbono, de forma uniforme predispersas dentro de caucho natural, y negro de carbono como agentes de refuerzo.

- 30 De este modo, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporcionan composiciones de caucho que comprenden una mezcla de caucho natural, nanocarbono y negro de carbono, en donde la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con negro de carbono está en el intervalo de 1:40 a 1:2 y la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con caucho natural está en el intervalo de 1:100 a 10:100 y en donde el componente de nanocarbono está predisperso en el componente de caucho natural.

- 35 La presente invención proporciona por lo tanto composiciones de caucho que tienen propiedades térmicas y de resistencia al calor mejoradas y aguante, dureza y resistencia a la rodadura deseadas, como se proporciona mediante la utilización de mezclas particulares de nanocarbono, que ha sido de forma uniforme predisperso dentro de caucho natural y negro de carbono como agentes de refuerzo.

La relación relativa de nanocarbono con negro de carbono puede estar en el intervalo de cualquiera de los siguientes: 1:30 a 1:3; 1:20 a 1:5 o 1:18 a 1:6.

- 40 La relación relativa de nanocarbono con caucho natural puede estar en el intervalo de cualquiera de los siguientes: 1:100 a 8:100; 2:100 a 6:100; 2:100 a 5:100.

El componente de caucho puede contener desde 1 a 10, 1 a 8, 1 a 6 o 2 a 5 pphr de nanocarbono.

El negro de carbono puede estar presente a un nivel desde 10 a 50 o 20 a 40 pphr.

- 45 Como se detalla anteriormente en este documento, es un objeto de las composiciones de la invención proporcionar productos de caucho, y en particular neumáticos que tienen características físicas deseables tales como proporcionar un neumático que tiene una resistencia de rodadura (baja) deseable en combinación con el suministro de la adherencia húmeda (alta) deseable y resistencia de desgaste. Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado ahora que las composiciones de la invención alcanzan una resiliencia deseable y, en particular, una resistencia a la rodadura y un comportamiento a la resistencia al desgaste deseables, en ausencia de sílica o un componente de agente de carga que contiene sílica y componente de acoplamiento de Si adicional, opcional. Por lo tanto, realizaciones específicas de la presente invención no contienen sílica y agente de acoplamiento de Si.

De este modo, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporcionan composiciones de caucho que comprenden una mezcla de caucho natural, nanocarbono y negro de carbono, en donde la cantidad relativa

en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con negro de carbono está en el intervalo de 1:40 a 1:2 y la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con caucho natural está en el intervalo de 1:100 a 10:100 y en donde el componente de nanocarbono está predisperso en el componente de caucho natural y opcionalmente en donde no hay sílica o componentes de refuerzo que contienen sílica.

- 5 De acuerdo con un aspecto adicional, se proporcionan composiciones de caucho como las descritas anteriormente en este documento en donde el componente de refuerzo no contiene sílica o agentes basados en sílica.

De acuerdo con un aspecto adicional se proporcionan composiciones de caucho como se ha descrito anteriormente en este documento en donde el componente de refuerzo consta de uno o más agentes basados en carbono.

- 10 De acuerdo con un aspecto adicional, se proporcionan composiciones de caucho como las descritas anteriormente en este documento, en donde el nanocarbono y negro de carbono son los únicos componentes de refuerzo.

- 15 Se puede utilizar cualquier producto de caucho de origen natural en las composiciones de acuerdo con la invención incluyendo: productos de látex no procesados y procesados tales como concentrados de látex que contienen amoníaco; RSS, ADS o crepes; TSR, SMR L, SMR CV; o cauchos especiales SP, MG, DP NR; o productos de caucho de calidad de campo (taza de masa), tales como TSR, SMR 10, SMR 20, SMR 10 CV, SMR 20 SV, SMR GP. Ejemplos adicionales de cauchos naturales apropiados para uso en este documento incluyen productos de caucho natural modificados químicamente incluyendo: cauchos naturales epoxidados (ENR) tales como por ejemplo ENR 25 y ENR 50. Para evitar dudas, todas las referencias al caucho con relación a las composiciones de acuerdo con la invención se refieren al caucho natural como se define en este documento.

- 20 Preferidos para uso en las composiciones en este documento son cauchos de una mezcla maestra que tiene una cantidad predeterminada de nanocarbono predispersa en la misma, en donde el caucho se produce a partir de un concentrado de látex tal como por ejemplo caucho natural de amoníaco alto (HA NR) o caucho natural de amoníaco bajo (LA NR) y especialmente HA NR.

- 25 Nanocarbono (NC), como se define en este documento, se refiere a estructuras de carbono nanométricas e incluye: todos los tipos de nanotubos de carbono de una, dos o múltiples paredes (CNT) y mezclas de los mismos; nanotubos de carbono (CNT), todos los tipos de nanofibras de carbono (CNF) y sus mezclas; todos los tipos de nanofibras de grafito (GNF) y sus mezclas; y mezclas de diferentes estructuras de carbono nanométricas. Los CNT o GNF apropiados para uso en este documento incluyen por ejemplo un tipo helicoidal, lineal o ramificado.

- 30 Se puede usar cualquier nanocarbono (NC) como se define en este documento para la preparación de una mezcla maestra de caucho-nanocarbono de acuerdo con el proceso descrito a continuación. Se prefieren CNT y GNF; se prefieren los CNT que tienen una longitud de <50 pm y/o un diámetro exterior de <20 nm y especialmente los CNT que tienen una pureza C de >85% y niveles no detectables de carbono amorfo libre. La concentración de nanocarbono, y en particular CNT o GNF, predispersos en la mezcla maestra de caucho natural puede ser preferiblemente de 5 g o menos de nanocarbono por 100 g de caucho. En otras palabras, la mezcla maestra puede contener preferiblemente no más de 5 partes en peso (pphr) de nanocarbono por 100 partes en peso de caucho. Las mezclas maestras apropiadas para uso en este documento pueden, por ejemplo, incluir desde 2 a 5 pphr de nanocarbono. Las mezclas maestras preferidas para uso pueden incluir en este documento: desde aproximadamente 2 a

- 35 5 pphr de CNT, preferiblemente desde aproximadamente 2.5 a 4.5 pphr de CNT, más preferiblemente desde 3 a 4 pphr de CNT; desde 2 a 5 pphr de PGNF, preferiblemente desde 3 a 5 pphr de PGNF, más preferiblemente desde 4 a 5 pphr de GNF; y sus mezclas. Las mezclas maestras particularmente preferidas incluyen 3 pphr de CNF y 5 pphr de GNF.

- 40 De este modo, la presente invención proporciona composiciones de caucho que tienen nanocarbono y negro de carbono como agentes de refuerzo, en donde la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con negro de carbono está en el intervalo desde 1:40 a 1:2 y la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con caucho natural está en el intervalo desde 1:100 a 10:100 y en donde el componente de nanocarbono está predisperso dentro del componente de caucho natural en donde el caucho se produce a partir de un concentrado de látex HA NR.

- 45 Por lo general, el nanocarbono se puede predispersar en el caucho natural de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1 en este documento.

- 50 De este modo, de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporcionan composiciones de caucho que tienen nanocarbono y negro de carbono como agentes de refuerzo, en donde la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con negro de carbono está en el intervalo de aproximadamente desde 1:40 a 1:2 y la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con caucho natural está en el intervalo desde 1:100 a 10:100 y en donde el componente de nanocarbono está predisperso dentro del caucho natural y en donde dicho componente de caucho es de una mezcla maestra producida a través de:

- (a) formación de una lechada acuosa que contiene una dispersión de nanocarbono, a un nivel desde 2% a 10% en peso de la solución acuosa. Suspensión, y un surfactante y opcionalmente un estabilizador;
- (b) molienda de la lechada acuosa que contiene nanocarbono;
- 5 (c) combinación de la lechada acuosa con un concentrado de látex de caucho natural o solución de látex diluida y mezcla hasta que se obtiene una mezcla uniforme;
- (d) coagulación de la mezcla seguida por lavado acuoso y eliminación del exceso de surfactante, agua y exceso de estabilizadores opcionales por compresión por coagulación o por un método alternativo apropiado;
- (e) formación de mezclas maestras de nanocarbono de caucho seco por ya sea secado directo del coagulado de la etapa (d) o por corte del coagulado para dimensionar el granulado y secado posterior.
- 10 en donde el pH de la lechada y el látex son similares o equivalentes antes de la combinación y en donde el pH del nanocarbono se puede ajustar utilizando una base apropiada para alinearlo con el pH del látex de caucho.
- Por lo general, el pH de la lechada y del látex puede estar dentro de las unidades de pH de 2, 1 o 0.5 antes de la combinación.
- 15 Además, la formación de la lechada acuosa puede contener una dispersión de nanocarbono a un nivel desde 3% a 5% en peso de la lechada acuosa y un surfactante y opcionalmente un estabilizante.
- Cualquier negro de carbono apropiado para reforzar el caucho natural se puede utilizar en las formulaciones de acuerdo con la invención. Ejemplos de negro de carbono apropiado incluyen: horno de super abrasión (SAF N110); intermedio SAF 1N220; horno de alta abrasión (HAF N330); canal de procedimiento fácil (EPC N300); horno de extrusión rápida (FEF N550); horno de alto módulo (HMF N683); horno semireforzante (SRF N770); térmico fino (FT N880); y térmico medio (MT N990).
- 20 El negro de carbono se puede incluir a un nivel desde 10 pphr a 50 pphr; 20 pphr a 40 pphr, preferiblemente desde 25 pphr a 35 pphr y preferiblemente desde 30 pphr a 35 pphr en composiciones de acuerdo con la invención. ISAF N220 es una forma preferida de negro de carbono para uso en composiciones de acuerdo con la invención. El solicitante ha encontrado que las composiciones de la invención, que lo utilizan son posibles para reducir significativamente los niveles de negro de carbono, frente a las composiciones de caucho estándar, como se demuestra en los ejemplos a continuación, son capaces de proporcionar ambas mejoras en los atributos de procedimiento clave, tales como por ejemplo tiempo de curado, así como mejoras en atributos de rendimiento altamente deseables, tales como, por ejemplo, mayor tiempo de estallido, aumento de la resiliencia. En particular, las composiciones de la invención incluyen negro de carbono desde 20% a menos de 40%, y preferiblemente desde 25% a 35% y más preferiblemente desde 30% a 35% de negro de carbono al 100% de caucho.
- 25 Los solicitantes han encontrado también que combinaciones particulares de agentes de refuerzo son valiosas para el suministro de propiedades deseables en las composiciones de acuerdo con la invención. Tales combinaciones se ilustran en los ejemplos a continuación.
- 30 Para evitar dudas cuando las cantidades de cualesquiera materiales o componentes se denominan en este documento pphr, esto significa partes por ciento de caucho.
- 35 Otros agentes que se pueden incorporar en las composiciones de caucho incluyen: uno o más agentes de curado; uno o más activadores; uno o más aceleradores retardados; uno o más antioxidantes; uno o más aceites de procedimiento; una o más ceras; uno o más agentes inhibidores de quemadura; una o más ayudas de proceso; una o más resinas pegajosas; una o más resinas de refuerzo; uno o más peptizantes, y mezclas de los mismos.
- 40 Ejemplos de agentes de vulcanización apropiados para su inclusión en las composiciones de caucho de la invención incluyen azufre u otros "curativos" equivalentes. Los agentes de vulcanización, también denominados agentes de curado, modifican el material polimérico (poliisopreno) en el componente que contiene caucho natural para convertirlo en un material más duradero para uso comercial y se puede incluir a un nivel desde 1 pphr a 4 pphr, preferiblemente desde 1 pphr a 3 pphr y preferiblemente de 1.5 pphr a 2.5 pphr en las formulaciones de acuerdo con la invención. El azufre es el agente de vulcanización preferido para su incorporación en las composiciones de acuerdo con la invención.
- 45 Ejemplos de agentes activadores de vulcanización apropiados para su inclusión en las composiciones de caucho de la invención incluyen óxido de cinc (ZnO), ácido esteárico (ácido octadecanoico), mezcla de ácido esteárico/ácido palmítico u otras alternativas apropiadas. Se cree que los agentes activadores de la vulcanización aceleran esencialmente el proceso de vulcanización promoviendo la eficacia del agente de curado. Los agentes activadores de la vulcanización se pueden incluir a un nivel total desde 2 pphr a 10 pphr, preferiblemente desde 3 pphr a 7 pphr y
- 50

preferiblemente desde 4 pphr a 6 pphr. El óxido de zinc y el ácido esteárico son agentes activadores de vulcanización preferidos para su incorporación en las composiciones de acuerdo con la invención a niveles individuales de óxido de zinc a un nivel desde 1.5 pphr a 6 pphr, preferiblemente desde 2 pphr a 4 pphr y preferiblemente 3 pphr y ácido esteárico desde 0.5 pphr a 4 pphr, preferiblemente desde 1 pphr a 3 pphr y

5 preferiblemente 2 pphr.

Ejemplos de aceleradores retardados de vulcanización apropiados para su inclusión en las composiciones de caucho de la invención incluyen una cualquiera o combinación de los siguientes: N-tert-butil-benzotiazol-sulfenamida (TBBS); 2,2'-Dibenzotiazol Disulfuro (MBTS); 2-(2,4-Dinitrofeniltio) benzotiazol (DNBT); disulfuro de dietildifeniltiuramio, disulfuro de tetrametiltiuramio; sulfonamida de N,N-diciclohexil-2-benzotiazol (DCBS); N-oxidietilenotiocarbamil-N'-oxidietilenosulfenamida (OTOS) y similares. Se cree que los aceleradores retardados de vulcanización ayudan esencialmente al proceso de vulcanización aumentando la velocidad de vulcanización a temperaturas más altas. Los agentes de aceleración retardada de vulcanización se pueden incluir a un nivel desde 0.5 pphr a 3 pphr,

10

preferiblemente 1 pphr a 2 pphr, y especialmente 1.5 pphr. TBBS se prefiere como

un acelerador retardado de vulcanización para su incorporación en las composiciones de acuerdo con la invención.

15

Ejemplos de antioxidantes apropiados para su inclusión en las composiciones de caucho de la invención incluyen uno cualquiera de o las combinaciones de los siguientes: Compuestos de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD); 2-mercaptobencimidazol; 2-bencimidazoltiol; difenilaminas dialquiladas; difenilamina octilada; Dibutilditiocarbamato de níquel; N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina; 4'-difetil-isopropil-dianilina y 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-metilfenol). Los antioxidantes se pueden incluir a un nivel desde 0.5 pphr a 3 pphr, preferiblemente desde 0.5 pphr a 1.5 pphr, y especialmente 1 pphr de 6PPD se prefiere como antioxidante en las composiciones de acuerdo con la invención.

20

Ejemplos de aceites de procesamiento apropiados para su inclusión en las composiciones de caucho de la invención incluyen aceites naftalénicos tales como Shellflex 250MB. Los aceites de procesamiento se pueden incluir a un nivel desde 2 pphr a 6 pphr, preferiblemente desde 3 pphr a 5 pphr,

25

y especialmente 4 pphr de Shellflex 250 MB se prefiere como aceite de procesamiento en las composiciones de acuerdo con la invención.

Ejemplos de agentes de refuerzo adicionales opcionales apropiados para su inclusión en las composiciones de caucho de la invención incluyen una o más sílicas y/o silanos, tales como por ejemplo: sílicas comercialmente disponibles de PPG Industries bajo la marca registrada Hi-Sil con las designaciones 210, 243, etc; sílicas disponibles de Rhodia, con, por ejemplo, designaciones de Z1165MP y Z165GR y sílicas disponibles de Degussa AG con, por ejemplo, designaciones VN2, VN3, VN3 GR; silanos disponibles comercialmente de Evonik tales como Si363® y Si69® (Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro). Cuando se utiliza un agente de refuerzo adicional opcional basado en sílica, también se puede incluir un agente de acoplamiento apropiado, tal como un silano.

30

Los agentes adicionales que se pueden incluir en las composiciones también incluyen peptizantes (por ejemplo, AP-zincPentaclorobencenotiol zinc, WP-1, HP).

35

La composición de la presente invención se puede utilizar en un intervalo de partes componentes de neumáticos para vehículos de trabajo pesado tales como neumáticos de camión, neumáticos de autobús, neumáticos de automóvil, neumáticos de avión o neumáticos para un vehículo de movimiento de tierra.

Por lo tanto, la composición de la presente invención se puede utilizar en un intervalo de componentes de neumáticos apropiados para su uso en la fabricación de neumáticos para vehículos de trabajo pesado, tales como neumáticos para camiones o autobuses, vehículos de trabajo ligero, tales como neumáticos para automóviles, vehículos para uso en movimiento de tierras, construcción o ingeniería, ingeniería civil o para uso en aeronaves.

40

La composición de caucho de la presente invención también se puede usar en cualquier parte del neumático tal como la banda de rodadura, revestimiento interior, pared lateral y reborde donde la banda de rodadura hace su transición a la pared lateral.

45

Descripción Detallada - Métodos Experimentales

Las diversas propiedades físicas de las composiciones ejemplificadas se pueden medir de acuerdo con cualquiera de las metodologías estándar conocidas en la técnica. Por ejemplo, el inicio de la vulcanización se puede detectar a través de un aumento de viscosidad como se mide con un viscosímetro Mooney (Vs). De forma similar, se pueden utilizar mediciones de viscosidad para medir los tiempos de curado incipientes (escoriación) y la velocidad de curado en vulcanización en etapas tempranas. En particular, las características de curado se pueden medir utilizando un reómetro tal como un reómetro de Monsanto. Estas mediciones se pueden realizar de acuerdo con diversos métodos estándar

50

internacionalmente aceptados ASTM D1616-07(2012) (<http://www.astm.org/Standards/D1646.htm>). Densidad (gravedad específica), elasticidad (M100, M300), resistencia a la tracción como se mide de acuerdo con (ISO 37) ASTM D412-06ae2 (<http://www.astm.org/Standards/D412.htm>). Elongación a la rotura (EB) como se mide por el método descrito en [http://www.scribd.com/doc/42956316/ Rubber-Testing.Hardness](http://www.scribd.com/doc/42956316/Rubber-Testing.Hardness) (International Rubber Hardness Degree, IRHD) como se mide de acuerdo con (ISO 48) ASTM D1415-06(2012) (<http://www.astm.org/Standards/D1415.htm>). Resiliencia (%) como se mide de acuerdo con ASTM D7121-05 (<http://www.astm.org/Standards/D7121.htm>). Índice de resistencia a la abrasión (ARI), tangente de delta como se mide por los métodos descritos (http://findarticles.com/p/articles/mi_hb6620/is_5_241/ai_n53029843/).

Acumulación de calor y estallido como se mide por los métodos descritos en <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a193058.pdf>.

Ejemplo de proceso

Como se ha descrito anteriormente, el nanocarbono se puede predispersar en el caucho natural de acuerdo con el proceso descrito en este documento. Las mezclas maestras apropiadas para uso en las composiciones de acuerdo con la invención tienen niveles de nanocarbono predisperso contenidos dentro del componente de caucho producido de acuerdo con este proceso desde 1 a 10, 1 a 8, 1 a 6 o 2 a 5 pphr de nanocarbono. El ejemplo de proceso 1 ilustra la producción de una mezcla maestra de 2 pphr. Las mezclas maestras que contienen otros niveles de nanocarbono se pueden hacer a través de un ajuste apropiado de los componentes.

Parte 1 - Preparación de lechada de nanocarbono y dispersión de nanocarbons

Se preparó una dispersión de nanocarbono al 1% de la siguiente manera: Se introdujeron 3 g de nanocarbono en un vaso de precipitados de vidrio (500 mL) que contenía 15 g de un surfactante y 282 g de agua destilada. La mezcla se agitó por medio de un agitador mecánico a 80 rpm durante aproximadamente 10 minutos para obtener una suspensión de nanocarbono. La suspensión se transfirió a un molino de bolas para moler para descomponer cualquier aglomerado de nanocarbono. El molido de bolas se realizó durante 24 horas para obtener una dispersión de nanocarbono, la cual se transfirió entonces a un recipiente de plástico.

El surfactante se usó en forma de una solución al 10% a 20%. De manera análoga, se preparó una dispersión de nanocarbono al 3% 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 al que se iba a añadir.

Parte 2 - Preparación de mezclas maestras de caucho natural que contienen nanocarbons

La dispersión de nanocarbono preparada como se ha descrito anteriormente se mezcló con concentrado de látex de caucho natural de alto amoníaco (látex HANR). 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. La mezcla con la dispersión de nanocarbono se realizó entonces en presencia de aproximadamente 5 pphr de surfactante (empleado como una solución al 5% a 20%).

La dispersión de nanocarbono y el surfactante se descargaron en un vaso de precipitados que contenía el látex de caucho natural (NR). La mezcla se sometió a agitación mecánica. El látex de NR se coaguló a continuación con ácido acético. El coágulo formado se lavó con agua y se exprimó para eliminar el exceso de surfactantes y agua. El coágulo se cortó en gránulos pequeños y se lavó con agua. Estos gránulos se secaron a continuación en un horno calentado eléctricamente hasta que se secaron completamente para obtener una mezcla maestra de caucho natural que contenía nanocarbono.

La cantidad de nanocarbono en la dispersión y la cantidad de la dispersión y el látex se eligen para obtener una relación predeterminada de nanocarbono a caucho (expresada en este documento en términos de pphr). Más específicamente, la mezcla maestra contenía 2 pphr de nanocarbono.

Los siguientes ejemplos no limitativos son representativos de las composiciones de la invención.

Ejemplo de formulaciones 1 a 5

Las formulaciones 1 a 5 son apropiadas para su uso en aplicaciones para vehículos de trabajo pesado tales como bandas de rodadura de neumáticos para camiones y autobuses.

Las formulaciones 3 a 5 son representativas de las composiciones de la invención y las formulaciones 1 y 2 son ejemplos comparativos basados en un caucho de Malasia estándar (SMR10) disponible comercialmente. Todos los componentes se expresan como pphr de caucho, por ejemplo, CNT MB 103 significa que hay 3 pphr de CNT en 100 partes de la mezcla maestra de caucho MB (látex NR seco) y ácido esteárico "2" significa que hay 2 partes de ácido esteárico por 100 partes de caucho.

ES 2 620 533 T3

Ingredientes	1	2	3	4	5
Caucho, SMR10	100	100	-	-	-
Caucho-CNT MB	-	-	* 103	-	-
Caucho-CNT MB	-	-	-	* 105	** 105
Activador, óxido de zinc	3	3	3	3	3
Activador, ácido esteárico	2	2	2	2	2
Antioxidante, 6PPD	1	1	1	1	1
Negro de carbón, N220	52	40	35	30	30
Aceite, Shellflex 250MB	4	4	4	4	4
Acelerador, TBBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Agente de curado, Azufre	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Reforzador, Sílica (VN3)	-	12	-	-	-
Agente de acoplamiento de sílica, Si69	-	1.0	-	-	-
Polietilenglicol, PEG	-	0.5	-	-	-
* Nanotubos de carbono que tienen una longitud de <50 μm y un diámetro exterior de <20 nm; tenía una pureza de C de >85% y carbono amorfo libre no detectable. Empleado como suministrado, esto es, como haces aglomerados de CNT con dimensiones medias de 0.05 a 1.5 mm. ** GNF, nanofibras de grafito de plaquetas					

Resultados experimentales

Como se ilustra en la tabla 1, se demostró que las composiciones de caucho sin curar de acuerdo con la invención tienen menor viscosidad Mooney y tiempos de curado mejorados en comparación con las composiciones comparativas 1 y 2.

Tabla 1

Propiedades relacionadas con el curado	1	2	3	4	5
$V^\circ (M_L (1+4), 100^\circ\text{C})$	62.3	66.1	38.4	54.3	34.4
Tiempo de escoria, t_2 (minutos) a 150°C	2.6	2.5	2.5	2	2.3
Tiempo de curado, t_{95} (minutos) a 150°C	8	8.4	11.5	12	12

Como se ilustra en la tabla 2, todas las formulaciones curadas de acuerdo con la invención demostraron un tiempo de estallido mejorado frente a la formulación de comparación 1, y una formulación curada de acuerdo con la invención demostró propiedades térmicas y de estallido mejoradas cuando se comparan con las formulaciones de comparación. Todas las formulaciones de acuerdo con la invención demuestran valores de Tangente δ iguales o menores que la Fórmula de comparación 2, lo que indica que las formulaciones de la invención son capaces de proporcionar un rendimiento deseable de baja resistencia a la rodadura sin el uso de sílica. La formulación 5 proporcionó una resiliencia mejorada (más alta) que la fórmula de comparación 2, que es un indicador adicional del rendimiento deseado de resistencia a la rodadura que se puede conseguir mediante las formulaciones de acuerdo con la invención. Todas las formulaciones de acuerdo con la invención demostraron valores de ARI mejorados frente a la fórmula de comparación 1

y ya sea valores comparables o mejorados, frente a la fórmula de comparación 2, que es una indicación de su capacidad para proporcionar un rendimiento de desgaste deseable sin el uso de un agente de refuerzo de sílica.

Tabla 2

Propiedad	1	2	3	4	5
Elongación a la rotura, EB (%)	569	584	523	523	532
Resiliencia (%)	58	63	57	61	70
Tangente δ (°) a 60°C	0.11	0.09	0.09	0.09	0.07
Índice de resistencia a la abrasión, ARI (%)	103.9	108.1	109	114	107
Acumulación de calor, HBU, a 55°C (minutos)	20.4	16	20.4	20.4	13.5
Tiempo para estallar a 100°C (minutos)	11.0	No probado	24	14.0	60

5 La resiliencia es una propiedad importante del compuesto de caucho de la banda de rodadura, ya que afecta a la resistencia a la rodadura y a la acumulación de calor. Cuanto mayor sea la resiliencia, menor será la resistencia a la rodadura y la acumulación de calor (HBU). Cuanto menor es la resiliencia de rodadura, menos combustible se requiere para impulsar el vehículo hacia delante. Las formulaciones 4 y 5 demostraron la mayor resiliencia.

10 La tangente δ es una medida de la resistencia a la rodadura de un compuesto de caucho. Las formulaciones 5 dieron la menor resistencia a la rodadura.

La resistencia a la abrasión (ARI) es una medida asociada con la resistencia potencial al desgaste de las bandas de rodadura de los neumáticos.

15 La acumulación de calor (HBU) es una propiedad importante en las formulaciones de la banda de rodadura de los neumáticos. El fallo conocido como estallido ocurre en la región del reborde de la banda de rodadura si se genera una HBU excesiva en la región del reborde. La formulación 5 dio la HBU más baja.

Las formulaciones 3, 4 y 5 tardaron más tiempo para estallar que la formulación de comparación 1. Cuanto más largo es el tiempo que tarda en producirse el fallo de estallido, más larga es la vida útil y más seguro es el neumático.

Tal como se ilustra en la tabla 3, las formulaciones de la invención muestran propiedades deseables de resistencia y dureza.

20

Tabla 3

Propiedad física	1	2	3	4	5
Densidad (Mgcm ⁻³)	1.1138	1.1206	1.0891	-	1.0807
M100 (MPa)	2.4	2.2	2.93	2.93	2.09
M300 (MPa)	12.6	11.7	12.17	12.2	10.6
Resistencia a la tracción (MPa)	29.4	29.0	29.0	28.0	27.0
Elongación a la rotura (%)	569	584	523	523	532
Dureza (IRHD)	69	64	74	74	64

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones específicas de la presente invención, se apreciará que las desviaciones de las realizaciones descritas pueden caer todavía dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se puede utilizar cualquier tipo apropiado de nanopartícula y negro de carbono. Además, se puede utilizar cualquier tipo de caucho natural.

25

Reivindicaciones

1. Una composición de caucho que comprende una mezcla de caucho natural, nanocarbono y agentes de refuerzo de negro de carbono en donde la cantidad relativa en partes por ciento (pphr) de nanocarbono con negro de carbono está en el intervalo de 1:40 a 1:2 y la cantidad relativa en partes por ciento (pphr) de nanocarbono con caucho natural está en el intervalo de 1:100 a 10:100 en donde el componente de nanocarbono está predisperso dentro del componente de caucho natural y en donde el nanocarbono es una estructura de carbono nanométrica.
2. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación relativa de nanocarbono con negro de carbono en pphr está en el intervalo de cualquiera de los siguientes: 1:30 a 1:3; 1:20 a 1:5 o 1:18 a 1:6.
3. Una composición de caucho como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la relación relativa de nanocarbono con caucho natural en pphr está en el intervalo de cualquiera de los siguientes: 1:100 a 8:100; 2:100 a 6:100 o 2:100 a 5:100.
4. Una composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente de caucho contiene de 1 a 10, 1 a 8, 1 a 6 o 2 a 5 pphr de nanocarbono.
5. Una composición de caucho de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el negro de carbono está presente a un nivel desde 10 a 50 o 20 a 40 pphr.
6. Una composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el nanocarbono y el negro de carbono son los únicos agentes de refuerzo, o en donde no hay sílica y agente de acoplamiento de Si.
7. Una composición de caucho de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el caucho natural se selecciona de una cualquiera de las siguientes o combinación de los siguientes: productos de látex no procesados y procesados tales como concentrados de látex que contienen amoníaco; RSS, ADS o crepes; TSR, SMR L, SMR CV; especialmente cauchos SP, MG, DP, NR; o productos de caucho de calidad de campo (taza de masa) tales como TSR, SMR 10, SMR 20, SMR 10 CV, SMR 20 SV, SMR GP; en donde el caucho natural se selecciona entre productos de caucho natural modificados químicamente incluyendo: cauchos naturales epoxidados (ENR) tales como por ejemplo ENR 25 y ENR 50.
8. Una composición de caucho de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que contiene un agente de vulcanización; uno o más aceleradores retardantes; uno o más agentes activadores; uno o más antioxidantes.
9. Un neumático que comprende al menos una parte componente hecha de una composición de caucho como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición de caucho como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 se utiliza en la banda de rodadura del neumático.
11. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición de caucho como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 se utiliza en componentes de neumático tales como el revestimiento interior, la pared lateral y el reborde donde la banda de rodadura hace su transición a la pared lateral.
12. Un neumático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el neumático es un neumático de vehículo pesado, tal como un neumático de camión, un neumático de autobús, un neumático de automóvil, un neumático de avión o un neumático para un vehículo de movimiento de tierra.
13. Uso de una composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para su uso en la fabricación de partes componentes para neumáticos tales como las bandas de rodadura, el revestimiento interior, la pared lateral y el reborde donde la banda de rodadura hace su transición a la pared lateral.
14. Una composición de caucho que tiene nanocarbono y negro de carbono como agentes de refuerzo, en donde la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con negro de carbono está en el intervalo de aproximadamente 1:40 a 1:2 y la cantidad relativa en partes por ciento de caucho (pphr) de nanocarbono con caucho natural está en el intervalo desde 1:100 a 10:100 y en donde el componente de nanocarbono está predisperso dentro del componente de caucho natural y en donde dicho componente de caucho es de una mezcla maestra producida a través de:
 - (a) formación de una lechada acuosa que contiene una dispersión de nanocarbono, a un nivel de 2% a 10% en peso de la lechada acuosa, y un surfactante y opcionalmente un estabilizante;
 - (b) molienda de la lechada acuosa que contiene nanocarbono;

(c) combinación de la lechada acuosa con un concentrado de látex de caucho natural o una solución de látex diluida y mezcla hasta que se obtiene una mezcla uniforme;

(d) coagulación de la mezcla seguida por lavado acuoso y eliminación del exceso de surfactante, agua y exceso de estabilizadores opcionales por compresión por coagulación o por un método alternativo apropiado;

- 5 (e) formación de mezclas maestras de nanocarbono de caucho seco por ya sea secado directo del coagulado de la etapa (d) o por corte de coagulado para dimensionar el granulado y posterior secado;

en donde el pH de la suspensión y el látex son similares o equivalentes antes de la combinación y en donde el pH del nanocarbono se puede ajustar utilizando una base apropiada para alinearla con el pH del látex de caucho.

- 10 15. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la formación de la lechada acuosa contiene una dispersión de nanocarbono a un nivel desde 3% a 5% en peso de la lechada acuosa y un surfactante y opcionalmente un estabilizante, y en donde el pH de la lechada y látex están dentro de las unidades de pH de 2, 1 o 0.5 antes de la combinación.