

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 016**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2013 PCT/US2013/036565**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2013 WO13165677**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2013 E 13718747 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2844694**

54 Título: **Formulaciones de caucho que incluyen partículas de carbono de grafeno**

30 Prioridad:

**03.05.2012 US 201213462955**

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

**14.11.2017**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**MARTIN, JUSTIN J.;  
VANIER, NOEL R.;  
REARICK, BRIAN K.;  
KOLLAH, RAPHAEL O.;  
OKEL, TIMOTHY A.;  
ASAY, DAVID;  
KAHLE, CHARLES F. y  
HUNG, CHENG-HUNG**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 642 016 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**

Formulaciones de caucho que incluyen partículas de carbono de grafeno

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a formulaciones de caucho que comprenden partículas de carbono de grafeno.

**Antecedentes de la invención**

10 Se han añadido diversas cargas a las composiciones de caucho. Por ejemplo, el negro de carbono se ha utilizado en diversas partes de neumáticos, incluyendo la banda de rodadura, para reducir la acumulación de carga eléctrica. Además, se ha utilizado sílice en bandas de rodadura de neumáticos para reducir la resistencia a la rodadura. Aunque es deseable añadir cantidades significativas de sílice para mejorar las características de rendimiento de las formulaciones de banda de rodadura de neumático, la cantidad máxima que se puede añadir está limitada por la cantidad relativamente grande de negro de carbono que se añade para reducir adecuadamente la acumulación de carga eléctrica. Las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de las composiciones de caucho reforzadas con materiales de carbono han sido divulgadas por Yong-Gu Kang et. al., Kor. J. Meter. Res. 2010, 20, 104-110 y en el documento KR 2010 0096918 A.

**20 Sumario de la invención**

Un aspecto de la invención proporciona una formulación de caucho que comprende una composición de caucho de base, del 0,1 al 20 % en peso de partículas de carbono de grafeno y del 1 al 50 % en peso de partículas de carga, en la que las partículas de carbono de grafeno tienen un contenido de oxígeno menor del 2 % en peso atómico y la formulación de banda de rodadura de neumático tiene una resistividad de superficie menor de  $10^{10} \Omega/\text{sq}$ .

Otro aspecto de la invención proporciona un método de preparación de una formulación de caucho que comprende la mezcla de partículas de carbono de grafeno y partículas de carga con una composición de caucho de base, y la curación de la mezcla, en el que las partículas de carbono de grafeno tienen un contenido de oxígeno menor del 2 % en peso de grafeno y la mezcla curada tiene una resistividad de superficie menor de  $10^{10} \Omega/\text{sq}$ .

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES DE LA INVENCION**

35 Las formulaciones de caucho, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención, son útiles en diversas aplicaciones que incluyen componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura de neumáticos de vehículos, sub-bandas de rodadura, carcasas de neumáticos, flancos del neumático, bordes de correa del neumático, talón del neumático y capa fina de alambre del neumático, cubierta de alambre y de cable, mangueras, juntas y sellos, correas de transmisión industriales y automotoras, soportes del motor, correas tipo V, correas transportadoras, recubrimientos de rodillo, materiales de suela de calzado, anillos de empaque y elementos amortiguadores. Aunque las formulaciones de banda de rodadura de neumático se describen en el presente documento como una realización particular de la invención, debe entenderse que las formulaciones de caucho de la presente invención no están limitadas a tales usos y pueden usarse en diversas aplicaciones diferentes.

45 Las formulaciones de caucho de la presente invención comprenden una composición de caucho de base a la que se añaden partículas de carbono de grafeno. Tal como se usa en el presente documento, la expresión «partículas de carbono de grafeno» significa partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de espesor de átomos de carbono unidos a  $sp^2$  que están empaquetados en una red cristalina de panal. El número promedio de capas apiladas puede ser inferior a 100, por ejemplo, inferior a 50. En determinadas realizaciones, el número promedio de capas apiladas es 30 o inferior, tal como 20 o inferior, 10 o inferior, o, en algunos casos, 5 o inferior. Las partículas de carbono de grafeno pueden ser sustancialmente planas, sin embargo, al menos una parte de las láminas planas puede estar sustancialmente curvada, rizada, arrugada o doblada. Las partículas típicamente no tienen una morfología esférica o equiaxial.

55 En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno presentes en las composiciones de la presente invención tienen un espesor, medido en una dirección perpendicular a las capas de átomo de carbono, de no más de 10 nanómetros, no más de 5 nanómetros, o, en determinadas realizaciones, no más de 4 o 3 o 2 o 1 nanómetros, tal como no más de 3,6 nanómetros. En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno pueden ser de 1 capa atómica hasta 3, 6, 9, 12, 20 o 30 capas atómicas de espesor, o más. En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno presentes en las composiciones de la presente invención tienen un ancho y una longitud, medidos en una dirección paralela a las capas de átomos de carbono, de al menos 50 nanómetros, tal como más de 100 nanómetros, en algunos casos, más de 100 nanómetros hasta 500 nanómetros, o más de 100 nanómetros hasta 200 nanómetros. Las partículas de carbono de grafeno pueden proporcionarse en la forma de copos, plaquetas o láminas ultrafinos que tienen relaciones de aspecto relativamente altas (definiéndose la relación de aspecto como la relación de la dimensión más larga de una partícula respecto a la dimensión más corta de la partícula) mayores que 3:1, tal como mayores que 10:1.

Las partículas de carbono de grafeno usadas en las composiciones de la presente invención tienen un contenido de oxígeno relativamente bajo. Por ejemplo, las partículas de carbono de grafeno usadas en determinadas realizaciones de las composiciones de la presente invención pueden, incluso cuando tienen un espesor de no más de 5 o no más de 2 nanómetros, tener un contenido de oxígeno de no más del 2 % en peso atómico, tal como no más del 1,5 o 1 % en peso atómico, o no más del 0,6 % en peso atómico, tal como de aproximadamente el 0,5 % en peso atómico. El contenido de oxígeno de las partículas de carbono de grafeno puede determinarse usando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, tal como se describe en D. R. Dreyer et al., Chem. Soc. Rev. 39, 228-240 (2010).

En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno usadas en las composiciones de la presente invención tienen un área superficial específica de B.E.T. de al menos 50 metros cuadrados por gramo, tal como de 70 a 1.000 metros cuadrados por gramo, o, en algunos casos, de 200 a 1.000 metros cuadrados por gramo o de 200 a 400 metros cuadrados por gramo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión «área superficial específica de B.E.T.» se refiere a un área superficial específica determinada por la adsorción de nitrógeno según la norma ASTM D 3663-78 basada en el método Brunauer-Emmett-Teller descrito en el periódico «The Journal of the American Chemical Society», 60, 309 (1938).

En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno usadas en las composiciones de la presente invención tienen una relación de pico 2D/G de espectroscopía Raman de al menos 1,1, por ejemplo, al menos 1,2 o 1,3. Tal como se usa en el presente documento, la expresión «relación de pico 2D/G» se refiere a la relación de la intensidad del pico 2D a  $2.692 \text{ cm}^{-1}$  respecto a la intensidad del pico G a  $1.580 \text{ cm}^{-1}$ .

En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno usadas en las composiciones de la presente invención tienen una densidad aparente relativamente baja. Por ejemplo, las partículas de carbono de grafeno usadas en determinadas realizaciones de la presente invención están caracterizadas por tener una densidad aparente (densidad compactada) de menos de  $0,2 \text{ g/cm}^3$ , tal como de no más de  $0,1 \text{ g/cm}^3$ . Para los fines de la presente invención, la densidad aparente de las partículas de carbono de grafeno se determina mediante la colocación de 0,4 gramos de las partículas de carbono de grafeno en un cilindro de medición de vidrio que tiene una escala legible. El cilindro se eleva aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) y se presiona 100 veces, golpeando la base del cilindro sobre una superficie dura, para permitir que las partículas de carbono de grafeno se asienten dentro del cilindro. Después se mide el volumen de las partículas y se calcula la densidad aparente dividiendo 0,4 gramos por el volumen medido, en el que la densidad aparente se expresa en términos de  $\text{g/cm}^3$ .

En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno usadas en las composiciones de la presente invención tienen una densidad comprimida y un porcentaje de densificación que es menor que la densidad comprimida y el porcentaje de densificación del polvo de grafito y determinados tipos de partículas de carbono de grafeno sustancialmente planas. Se cree actualmente que una menor densidad comprimida y un menor porcentaje de densificación contribuyen a una mejor dispersión y/o propiedades reológicas que las partículas de carbono de grafeno que presentan mayor densidad comprimida y mayor porcentaje de densificación. En determinadas realizaciones, la densidad comprimida de las partículas de carbono de grafeno es de 0,9 o menos, tal como menos de 0,8, menos de 0,7, tal como de 0,6 a 0,7. En determinadas realizaciones, el porcentaje de densificación de las partículas de carbono de grafeno es menor del 40 %, tal como menor del 30 %, tal como del 25 al 30 %.

Para los fines de la presente invención, la densidad comprimida de partículas de carbono de grafeno se calcula a partir de un espesor medido de una masa dada de las partículas después de la compresión. Específicamente, el espesor medido se determina sometiendo 0,1 gramos de las partículas de carbono de grafeno a prensado en frío con 66.723 N aproximadamente (15.000 libras de fuerza) en un recipiente de 1,3 cm durante 45 minutos, en el que la presión de contacto es 500 MPa. La densidad comprimida de las partículas de carbono de grafeno se calcula después a partir de este espesor medido según la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad comprimida (g/cm}^3\text{)} = \frac{0,1 \text{ gramos}}{\pi \cdot \left(\frac{1,3 \text{ cm}}{2}\right)^2 \cdot (\text{espesor medido en cm})}$$

El porcentaje de densificación de las partículas de carbono de grafeno se determina entonces como la relación de la densidad comprimida calculada de las partículas de carbono de grafeno, tal como se ha determinado anteriormente, a  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , que es la densidad de grafito.

En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno tienen una conductividad aparente en fase líquida de al menos 100 microSiemens, tal como al menos 120 microSiemens, tal como al menos 140 microSiemens inmediatamente después del mezclado y en puntos posteriores en el tiempo, tal como a 10 minutos, o 20 minutos, o 30 minutos, o 40 minutos. Para los fines de la presente invención, la conductividad aparente en fase líquida de las partículas de carbono de grafeno se determina tal como sigue. En primer lugar, una muestra que comprende una solución al 0,5 % de partículas de carbono de grafeno en butil cellosolve se sonica durante 30 minutos con un sonicador de baño. Inmediatamente después de la sonicación, la muestra se coloca en una celda de conductividad electrolítica convencional (K=1). Un medidor de conductividad AB 30 de Fisher Scientific se introduce en la muestra para medir la conductividad de la muestra. La conductividad se representa en el transcurso de aproximadamente 40

minutos.

De acuerdo con determinadas realizaciones, la percolación, definida como interconectividad de intervalo largo, se produce entre las partículas de carbono de grafeno conductoras. Tal percolación puede reducir la resistividad de las formulaciones. Las partículas de grafeno conductoras pueden ocupar un volumen mínimo dentro de la matriz de compuesto de tal manera que las partículas formen una red continua, o casi continua. En tal caso, las relaciones de aspecto de las partículas de carbono de grafeno pueden afectar al volumen mínimo requerido para la percolación. Además, la energía de superficie de las partículas de carbono de grafeno puede ser la misma o similar a la energía de superficie del caucho elastomérico. De lo contrario, las partículas pueden tender a flocularse o segregarse a medida que se procesan.

Las partículas de carbono de grafeno utilizadas en las composiciones de la presente invención pueden prepararse, por ejemplo, mediante procesos térmicos. De acuerdo con realizaciones de la invención, las partículas de carbono de grafeno se producen a partir de materiales precursores que contienen carbono que se calientan hasta temperaturas altas en una zona térmica. Por ejemplo, las partículas de carbono de grafeno pueden producirse mediante los sistemas y métodos divulgados en la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 13/249.315 y 13/309.894.

En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno pueden prepararse mediante el aparato y el método descritos en la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 13/249.315 en [0022] a [0048], en la que (i) uno o más materiales precursores de hidrocarburo capaces de formar una muestra de ensayo de dos fragmentos de carbono (tales como n-propanol, etano, etileno, acetileno, cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano, alcohol de alilo, propionaldehído, y/o bromuro de vinilo) se introduce en una zona térmica (tal como un plasma); y (ii) el hidrocarburo se calienta en la zona térmica hasta una temperatura de al menos 1.000 °C para formar las partículas de carbono de grafeno. En otras realizaciones, las partículas de carbono de grafeno pueden prepararse mediante el aparato y el método descritos en la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 13/309.894 en [0015] a [0042], en la que (i) un material precursor de metano (tal como un material que comprende al menos el 50 % de metano, o, en algunos casos, metano gaseoso o líquido de al menos el 95 % o el 99 % de pureza o superior) se introduce en una zona térmica (tal como un plasma); y (ii) el precursor de metano se calienta en la zona térmica para formar las partículas de carbono de grafeno. Tales métodos pueden producir partículas de carbono de grafeno que tienen al menos algunas, en algunos casos la totalidad, de las características descritas anteriormente.

Durante la producción de las partículas de carbono de grafeno mediante los métodos descritos anteriormente, un precursor que contiene carbono se proporciona como un material de alimentación que puede estar en contacto con un gas portador inerte. El material precursor que contiene carbono puede calentarse en una zona térmica, por ejemplo, mediante un sistema de plasma. En determinadas realizaciones, el material precursor se calienta a una temperatura que varía de 1.000 °C a 20.000 °C, tal como de 1.200 °C a 10.000 °C. Por ejemplo, la temperatura de la zona térmica puede variar de 1.500 a 8.000 °C, tal como de 2.000 a 5.000 °C. Aunque la zona térmica puede generarse mediante un sistema de plasma, debe entenderse que puede usarse cualquier otro sistema de calentamiento adecuado para crear la zona térmica, tal como diversos tipos de hornos que incluyen hornos tubulares eléctricamente calentados y similares.

La corriente gaseosa puede estar en contacto con una o más corrientes de inactivación que se inyectan en la cámara de plasma a través de al menos un puerto de inyección de corriente inactivadora. La corriente inactivadora puede enfriar la corriente gaseosa para facilitar la formación o el control del tamaño de las partículas o la morfología de las partículas de carbono de grafeno. En determinadas realizaciones de la invención, después de poner en contacto la corriente de producto gaseoso con las corrientes inactivadoras, las partículas ultrafinas pueden hacerse pasar a través de un elemento convergente. Después de que las partículas de carbono de grafeno salgan del sistema de plasma, estas pueden recogerse. Puede usarse cualquier medio adecuado para separar las partículas de carbono de grafeno del flujo de gas, tal como, por ejemplo, un filtro de bolsa, separador ciclónico o deposición sobre un sustrato.

Sin quedar ligados a cualquier teoría, se cree actualmente que los métodos anteriores de fabricación de partículas de carbono de grafeno son particularmente adecuados para la producción de partículas de carbono de grafeno que tienen un espesor relativamente bajo y una relación de aspecto relativamente alta en combinación con un contenido de oxígeno relativamente bajo, tal como se ha descrito anteriormente. Además, se cree actualmente que tales métodos producen una cantidad sustancial de partículas de carbono de grafeno que tienen una morfología sustancialmente curvada, rizada, arrugada o doblada (denominada en lo sucesivo en el presente documento morfología «3D»), a diferencia de los que producen predominantemente partículas que tienen una morfología sustancialmente bidimensional (o plana). Se cree que esta característica se refleja en las características de densidad comprimida previamente descritas y se cree que es beneficiosa en la presente invención debido a que actualmente se cree que cuando una parte significativa de las partículas de carbono de grafeno tiene una morfología 3D, se puede promover el contacto de «borde a borde» y de «borde a cara» entre las partículas de carbono de grafeno dentro de la composición. Se cree que esto es así debido a que es menos probable que las partículas que tienen una morfología 3D se añadan a la composición (debido a fuerzas inferiores de Van der Waals) que las partículas que tienen una morfología bidimensional. Además, se cree actualmente que incluso en el caso de contacto de «cara a

- 5 cara» entre las partículas que tienen una morfología 3D, puesto que las partículas pueden tener más de un plano facial, la superficie total de la partícula no está implicada en una única interacción de «cara a cara» con otra partícula única, sino que puede participar en interacciones con otras partículas, incluyendo otras interacciones de «cara a cara», en otros planos. Como resultado, actualmente se piensa que las partículas de carbono de grafeno que tienen una morfología 3D proporcionan la mejor vía conductora en las presentes composiciones y actualmente se piensa que son útiles para obtener las características de conductividad eléctrica buscadas por la presente invención, particularmente cuando las partículas de carbono de grafeno están presentes en la composición en las cantidades relativamente bajas descritas más adelante.
- 10 En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno están presentes en las formulaciones de caucho en una cantidad de al menos el 0,1 % en peso, tal como al menos el 0,5 % en peso, o, en algunos casos, al menos el 1 % en peso. En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno están presentes en la composición en una cantidad de no más del 15 % en peso, tal como no más del 10 % en peso, o, en algunos casos, no más del 5 % en peso, basado en el peso de todos los componentes no volátiles de la composición.
- 15 En determinadas realizaciones, la composición de caucho de base de la banda de rodadura de neumático u otras formulaciones comprenden caucho sintético, caucho natural y mezclas de los mismos. En determinadas realizaciones, la composición de caucho de base comprende copolímero de estireno butadieno, polibutadieno, halobutilo y/o caucho natural (poliisoprenos). Para su uso en bandas de rodadura de neumático, la composición de caucho de base típicamente comprende del 30 al 70 % en peso de la formulación global de banda de rodadura de neumático, por ejemplo, del 34 al 54 % en peso.
- 20 En determinadas realizaciones, la formulación de caucho comprende un caucho curable. Tal como se usa en el presente documento, la expresión «caucho curable» significa tanto caucho natural como sus diversas formas crudas y regeneradas, así como diversos cauchos sintéticos. Por ejemplo, el caucho curable puede incluir caucho de estireno/butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho natural, cualquier otro tipo conocido de caucho orgánico, y combinaciones de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, las expresiones «caucho», «elastómero» y «elastómero de caucho» pueden usarse indistintamente, a menos que se indique lo contrario. La expresión «composición de caucho», «caucho de preparación de compuestos» y «compuesto de caucho» pueden usarse indistintamente para hacer referencia a caucho que se ha combinado o mezclado con diversos ingredientes y materiales, y tales expresiones son bien conocidas por aquellos que son expertos en la técnica de mezclado de caucho o de preparación de compuestos de caucho.
- 25 Además de las partículas de carbono de grafeno en las cantidades descritas anteriormente, las formulaciones de banda de rodadura de neumático en determinadas realizaciones también comprenden partículas de carga. Las cargas adecuadas para su uso en las formulaciones de caucho de la presente invención pueden incluir una amplia diversidad de materiales conocidos por un experto habitual en la materia. Los ejemplos no limitantes pueden incluir óxidos inorgánicos tales como, pero sin limitación, materiales sólidos amorfos o particulados inorgánicos que poseen ya sea oxígeno (adsorbido químicamente o unido covalentemente) o hidroxilo (unido o libre) a una superficie expuesta tal como, pero sin limitación, óxidos de los metales en los Períodos 2, 3, 4, 5 y 6 de los Grupos Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb (excepto carbono), Va, VIa, VIIa y VIII de la tabla periódica de los elementos en Química Inorgánica Avanzada: un texto completo de F. Albert Cotton et al., 4ª edición, John Wiley and Sons, 1980. Los ejemplos no limitantes de óxidos inorgánicos para su uso en la presente invención pueden incluir sílice precipitada, sílice coloidal, gel de sílice, silicatos de aluminio, alúmina, y mezclas de los mismos. Los silicatos de metal adecuados pueden incluir una amplia diversidad de materiales conocidas en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, pero sin limitación, alúmina, litio, sodio, silicato de potasio, y mezclas de los mismos.
- 35 En determinadas realizaciones, las partículas de carga comprenden sílice en cantidades típicas del 1 al 50 % en peso, por ejemplo, del 28 al 44 % en peso. En determinadas realizaciones, es deseable maximizar la cantidad de sílice presente en la formulación con el fin de mejorar la tracción y el rendimiento de eficacia del combustible. Por ejemplo, puede ser deseable añadir sílice en cantidades mayores del 30 % en peso, por ejemplo, mayores del 40 % en peso.
- 40 En determinadas realizaciones, la sílice puede ser sílice precipitada, sílice coloidal y mezclas de las mismas. La sílice puede tener un tamaño de partícula final promedio de menos de 0,1 micrómetros, o de 0,01 a 0,05 micrómetros, o de 0,015 a 0,02 micrómetros, medido mediante microscopio electrónico. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, la sílice puede tener un área superficial de 25 a 1.000 o de 75 a 250 o de 100 a 200 metros cuadrados por gramo. El área superficial puede medirse usando técnicas convencionales conocidas en la técnica. Tal como se usa en el presente documento, el área superficial está determinada por el método de Brunauer, Emmett, and Teller (BET) según la ASTM D1993-91. El área superficial de BET puede determinarse ajustando cinco puntos de presión relativa a partir de una medición isotérmica de adsorción de nitrógeno realizada con un instrumento Tristar 3000™ de Micromeritics. Una estación FlowPrep-060™ proporciona calor y un flujo de gas continuo para preparar muestras para su análisis. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras de sílice se secan calentándolas a una temperatura de 160 °C en nitrógeno en flujo (grado P5) durante al menos una (1) hora.
- 50 La carga de sílice para su uso en la presente invención puede prepararse usando una diversidad de métodos
- 55
- 60
- 65

conocidos por los expertos habituales en la materia. Por ejemplo, la sílice puede producirse mediante los métodos divulgados en la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 11/103.123. En una realización no limitante, la sílice para su uso como carga no sometida a tratamiento puede prepararse mediante la combinación de una solución acuosa de silicato de metal soluble con ácido para formar una suspensión de sílice. La suspensión de sílice  
 5 opcionalmente puede dejarse madurar y el ácido o la base pueden añadirse a la suspensión de sílice madurada opcional. La suspensión de sílice puede filtrarse, opcionalmente lavarse, y secarse usando las técnicas convencionales conocidas por un experto en la materia.

De acuerdo con determinadas realizaciones de la invención, las cantidades relativas de partículas de carbono de grafeno y sílice se controlan de tal manera que la cantidad de sílice se maximiza para obtener características de rendimiento mejoradas, mientras que la cantidad de partículas de carbono de grafeno se minimiza hasta una  
 10 cantidad que proporciona suficiente disipación estática. Por ejemplo, la cantidad de sílice puede ser mayor del 30 % en peso, o mayor del 40 % en peso, mientras que la cantidad de partículas de carbono de grafeno puede ser menor del 10 o del 5 % en peso, o menor del 2 o del 1 % en peso. En determinadas realizaciones, la relación en peso de las partículas de sílice respecto a las partículas de carbono de grafeno es mayor de 2:1 o 3:1, por ejemplo, mayor de  
 15 4:1, 5:1 o 6:1. En realizaciones particulares, la relación en peso puede ser mayor de 8:1 o 10:1.

En un sistema complejo de la presente invención en el que tanto las partículas de carbono de grafeno como las partículas de sílice están presentes en la matriz de caucho elastomérico, las partículas de carbono de grafeno conductoras pueden formar una red continua, o casi continua, a pesar de la presencia de partículas de sílice de aislamiento en las cantidades relativamente grandes descritas anteriormente.

De acuerdo con determinadas realizaciones, las formulaciones de caucho tienen resistividades menores de  $10^{10}$   $\Omega/\text{sq}$ , por ejemplo, menores de  $10^9$   $\Omega/\text{sq}$ , o menores de  $10^7$   $\Omega/\text{sq}$ .

Las formulaciones de la presente invención pueden prepararse mediante la combinación de las partículas de carbono de grafeno y/o las partículas de carga con polímeros de emulsión y/o solución, por ejemplo, caucho orgánico que comprende solución de estireno/butadieno (SBR), caucho polibutadieno o una mezcla de los mismos, para formar una mezcla madre. Los cauchos curables para su uso en la mezcla madre pueden variar ampliamente y son bien conocidos por el experto en la materia y pueden incluir cauchos vulcanizables y curables con azufre. En una realización no limitante, los cauchos curables pueden incluir aquellos usados para productos de caucho mecánicos y neumáticos. Un ejemplo no limitante de una mezcla madre puede comprender una combinación de caucho orgánico, disolvente inmiscible en agua, carga sometida a tratamiento y, opcionalmente, aceite de procesamiento. Tal producto puede ser suministrado por un productor de caucho a un fabricante de neumáticos. Un beneficio para un fabricante de neumáticos que usa una mezcla madre puede ser que las partículas de carbón de grafeno y/o las partículas de sílice se dispersen sustancialmente uniformemente en el caucho, que puede dar como resultado la reducción o minimización sustancial del tiempo de mezclado para producir el caucho de preparación de compuestos. En una realización no limitante, la mezcla madre puede contener de 10 a 150 partes de partículas de carbono de grafeno y/o partículas de sílice por 100 partes de caucho (PHR).

Las partículas de carbono de grafeno y/o partículas de sílice pueden mezclarse con un elastómero de caucho no curado usado para preparar la composición de caucho vulcanizable mediante medios convencionales tales como en una mezcladora Banbury o en un molino de caucho a temperaturas de 100 °F y 392 °F (38 °C-200 °C). Los ejemplos no limitantes de otros aditivos de caucho convencionales presentes en la composición de caucho pueden incluir sistemas de curación convencionales de azufre o peróxido. En realizaciones no limitantes alternativas, el sistema de curación con azufre pueden incluir de 0,5 a 5 partes de azufre, de 2 a 5 partes de óxido de cinc y de 0,5 a 5 partes de acelerador. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, el sistema de curación con peróxido puede incluir de 1 a 4 partes de un peróxido tal como peróxido de dicumilo.

Los ejemplos no limitantes de aditivos de caucho convencionales pueden incluir arcillas, talco, negro de carbono, y similares, aceites, plastificantes, aceleradores, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz, estabilizantes de zona, ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, ácido esteárico, ácido benzoico, o ácido salicílico, otros activadores, diluyentes y pigmentos de coloración. La receta de preparación de compuestos seleccionada variará con el material vulcanizado particular preparado. Tales recetas son bien conocidas por los expertos en la técnica de preparación de compuestos de caucho. En una realización no limitante, un beneficio del uso de partículas de sílice de la presente invención, cuando el material de acoplamiento es compuesto/s mercaptoorganometálico/s, puede ser la estabilidad a temperaturas elevadas de un compuesto de caucho que contiene tales partículas de sílice, y esencialmente la ausencia de curación de un caucho preparado de compuestos con las mismas a temperaturas de hasta al menos 200 °C cuando se mezcla durante al menos medio minuto o hasta 60 minutos.

En realizaciones no limitantes alternativas, el proceso de preparación de compuestos puede realizarse discontinuamente o continuamente. En una realización no limitante adicional, la composición de caucho y al menos una parte de las partículas de carbono de grafeno y/o las partículas de sílice pueden alimentarse continuamente en una parte inicial de un paso de mezclado para producir una combinación y la combinación puede alimentarse continuamente en una segunda parte del paso de mezclado.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar determinados aspectos de la presente invención y no pretenden limitar el alcance de la invención.

**Ejemplos**

5 Una serie de compuestos de banda de rodadura de neumático que contenían cantidades variables de aditivos conductores se fabricaron y evaluaron para determinar la resistividad de superficie. Una red de refuerzo de sílice altamente dispersable estaba presente en cantidades que variaban de 47 a 70 partes por 100 de caucho (PHR). Los aditivos de partículas conductores incluían partículas de carbono de grafeno producidas de acuerdo con las realizaciones de la presente invención, grafeno disponible en el mercado a través de XG Sciences, grafito, grafito exfoliado, óxido de estaño de antimonio, grafito recubierto de níquel, y sílice recubierta de polipirrol. Las partículas de carbono de grafeno se produjeron mediante el método divulgado en la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 13/309.894. Los compuestos desglosados en la Tabla 1 se combinaron y se curaron usando equipos y técnicas bien conocidos en la técnica de formulación de bandas de rodadura de neumáticos. El caucho de estireno butadieno y el caucho de polibutadieno se mezclaron con los aditivos conductores, cargas, adyuvantes de procesamiento, antioxidantes y parte del paquete de curado en el primer paso para formar una mezcla madre. Los compuestos se mezclaron durante 7 minutos o hasta que el compuesto alcanzó 160 °C. En el segundo paso, la mezcla madre se alimentó de nuevo a la mezcladora y se procesó durante otros 10 minutos a 160 °C. En el tercer y final paso de mezclado, los curadores y aceleradores restantes se añaden a la mezcla madre y se mezclan durante 2,5 minutos a 108 °C.

Tabla 1

Composiciones de banda de rodadura de neumático							
Composición/ingredientes (PHR)	A	B	C	D	E	F	Control
Paso 1							
Budeno 1207 <sup>1</sup>	30,01	30,01	30,01	30,01	30,01	30,01	30,01
VSL - 5025-2 HM <sup>2</sup>	96,28	96,26	96,28	96,28	96,28	96,28	96,28
Si -266 <sup>3</sup>	7,53	11,00	11,00	11,00	11,00	7,53	11,00
Sílice precipitada	47,09	49,02	49,02	--	70,00	47,09	70,00
Partículas conductoras	22,92	21,01	24,89	70,00	23,64	22,92	0,00
Microsere 5816A	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Nocheck 4757A	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
TMQ	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Santoflex 13	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ácido esteárico	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Tufflo 100	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Óxido de cinc (720C)	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Paso 2							
Mezcla madre							
Paso 3							
Mezcla madre							
Azufre RM <sup>4</sup>	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Santocure CBS <sup>5</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
difenil guanidina (DPG)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
A - Partículas de carbono de grafeno B - Grafito recubierto de níquel C - Óxido de estaño de antimonio D - Sílice recubierta de polipirrol E- Grafitos de carbono de Asbury (3725, M850, 4014, 3775, 4821,230U) F - Grafeno de XG Sciences (C-750, C-300, M-25, M-5)							

- <sup>1</sup> Caucho de polibutadieno disponible a través de The Goodyear Tire and Rubber Company
- <sup>2</sup> Caucho de estireno butadieno disponible a través de Lanxess
- <sup>3</sup> Bis(trietoxisililpropil)polisulfuro disponible a través de Evonik
- <sup>4</sup> Azufre de fabricantes de caucho disponible en el mercado
- <sup>5</sup> N-ciclohexilbenzo-tiazol-2-sulfenamida disponible a través de Flexsys

Las resistividades de superficie de los materiales de caucho curados y acabados se midieron según el siguiente procedimiento: El medidor de ohmios Dr. Thiedig Milli-To se encendió y se dejó equilibrar durante 0,5 horas antes del muestreo experimental; la muestra de caucho se colocó en la placa de plástico aislante; el electrodo de aproximadamente 2,26 kg (5 libras) con conexión a tierra se colocó en la muestra de caucho con una presión suave para asegurar un contacto uniforme; se aplicó el voltaje del electrodo, la resistividad de superficie medida usando el ajuste más bajo posible de 10.100 o 500 voltios; y la resistividad de superficie se determinó mediante 10 veces la lectura en pantalla con unidades de  $\Omega$  o  $\Omega/\text{sq}$ .

Los resultados de resistividad de superficie se muestran en la Tabla 2. Se dice que los materiales en los que la resistividad de superficie está en el intervalo de  $10^6$  a  $10^9$  o  $10^{10}$  son disipativos estáticos. Para compuestos de banda de rodadura cargados de sílice, puede ser deseable que el umbral de percolación de la carga conductora esté al mínimo tanto en el porcentaje en peso como en volumen. De los materiales sometidos a ensayo, las partículas de carbono de grafeno de la presente invención eran las únicas partículas que mostraban propiedades disipativas estáticas a cargas bajas (5 % en volumen) en presencia de sílice. Además de las propiedades eléctricas de los productos de caucho acabados, las partículas de carbono de grafeno presentaron propiedades de mezclado mejoradas de manera única.

Tabla 2

Resistividades de superficie de formulaciones de caucho			
Composición	% en peso	% en volumen	Resistividad de superficie ( $\Omega/\text{sq}$ )
A Partículas de carbono de grafeno	10,14	5,4	$8,0 \times 10^6$
B Grafito recubierto de níquel	9,15	7,15	$1,4 \times 10^{14}$
C Óxido de estaño de antimonio	9,15	3,09	$5,9 \times 10^{13}$
D Sílice recubierta de polipirrol	30,5	16,83	$5,0 \times 10^{13}$
E Muestras de carbono de Asbury	9,34	5,04	$10^{14}$
F Grafenos de XG Sciences	10,14	5,4	$10^{13}$
Control - Sílice con ninguna partícula conductora	---	---	$5,0 \times 10^{13}$

En determinadas realizaciones, es deseable mejorar la dispersión de sílice en la mezcla de caucho desintegrando grandes aglomerados de sílice que pueden estar presentes en partículas más pequeñas o submicrométricas. La calidad de la dispersión de sílice puede determinarse usando una pieza del equipo denominada evaluador de dispersión. Cuando se examinan muestras de caucho usando este dispositivo, la cantidad de área blanca debe ser mínima. La dispersión de sílice puede ser importante para un rendimiento consistente, desgaste, obtención de un buen refuerzo, y para la limitación de fallos tales como propagación de grietas. De este modo, puede que no sean aceptables las cargas que reducen significativamente la dispersión de sílice a cargas bajas. Las dispersiones de sílice normalizadas para compuestos de banda de rodadura preparados usando sílice altamente dispersable y diversos tipos de partículas conductoras y sílice se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Dispersión de partículas conductoras (normalizada para HDS)			
Composición	PHR de partículas conductoras	PHR de sílice	Dispersión normalizada
Sílice altamente dispersable y partículas de carbono de grafeno	23,0	47,0	1,03
Sílice altamente dispersable y C-750 de XG Sciences	23,0	47,0	0,55
Sílice altamente dispersable y C-300 de XG Sciences	23,0	47,0	0,65
Sílice altamente dispersable y M-25 de XG Sciences	23,0	47,0	MUY BAJA
Sílice altamente dispersable y M-5 de XG Sciences	23,0	47,0	0,36
Sílice altamente dispersable y Grafito 3775 de	23,0 de grafito	47,0	0,82

## ES 2 642 016 T3

Asbury			
Sílice altamente dispersable	0	70	1,00

- 5 En determinadas realizaciones, las partículas de carbono de grafeno pueden proporcionar propiedades de refuerzo mejoradas debido a sus áreas de superficie altamente específicas con relación al volumen que ocupan. Los compuestos de banda de rodadura de neumáticos fabricados con partículas de carbono de grafeno y partículas de sílice pueden presentar una resistencia a la tracción aumentada y mejoras en la tracción definidas por la  $\tan \delta$  a 0 °C. La resistencia a la rodadura se incrementa, mientras que el desgaste abrasivo puede permanecer sin cambios. Estas propiedades se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4  
Propiedades de banda de rodadura

Composición	PHR de grafeno	PHR de sílice	Resistencia a la tracción (MPa)	Tracción ( $\tan \delta$ a 0)	Abrasión DIN
Sílice altamente dispersable y partículas de carbono de grafeno	23,0	47,0	15,7	0,314	159,0
Sílice altamente dispersable	0	70	14,0	0,223	159,0

- 10 La combinación de un umbral de percolación bajo, una resistencia a la tracción mejorada y una excelente dispersión de sílice lograda mediante el uso de partículas de carbono de grafeno de acuerdo con la presente invención hacen que las formulaciones sean muy útiles en bandas de rodadura de neumáticos.

- 15 En determinadas realizaciones, mediante la predispersión de las partículas de carbono de grafeno en una resina compatible, la resistividad de un compuesto de banda de rodadura puede reducirse a cargas de partículas de carbono de grafeno inferiores, tal como se muestra en la Tabla 5. En este ejemplo, las partículas de carbono de grafeno se predispersan en una resina que contiene azufre conocida en el mercado como tioplasto.

Tabla 5

<u>Resistividades de superficie de bandas de rodadura preparadas con grafeno predispersado</u>			
Composición	% en peso	% en volumen	Resistividad de superficie ( $\Omega$ /sq)
Partículas de carbono de grafeno	10,14	5,4	$8,0 \times 10^6$
Dispersión de partículas de carbono de grafeno en tioplasto	4,8	2,5	$2,7 \times 10^{10}$
Grafenos de XG Sciences	10,14	5,4	$10^{13}$
Control - sílice con ninguna partícula conductora	---	---	$5,0 \times 10^{13}$

- 20 Un criterio para evaluar el rendimiento de partículas de carga conductora en sistemas con cargas no conductoras puede ser evaluar la resistividad de una muestra de caucho a diferentes relaciones de carga aislante respecto a carga conductora, por ejemplo, el volumen o peso de partículas de carbono de grafeno respecto a sílice. A medida que disminuye la relación de la carga no conductora respecto a la carga conductora, la percolación puede observarse a cargas inferiores de carga conductora. La Tabla 6 ilustra una resistividad de superficie mejorada de una muestra de la presente invención que contiene partículas de carbono de grafeno a una relación de volumen relativamente alta de partículas de carbono de grafeno respecto a sílice, en comparación con otra muestra que tiene la misma relación de volumen, pero diferentes partículas conductoras.

Tabla 6

Composición	% en volumen de sílice	% en volumen de partículas de carbono de grafeno	Relación de volumen	Resistividad de superficie ( $\Omega$ /sq)	Comentario
Partículas de carbono de grafeno	11,6	5,4	2,15:1	$8,0 \times 10^6$	Percolación
Grafenos de XG Sciences	11,6	5,4	2,15:1	$10^{13}$	No hay percolación

- 35 Para los fines de esta descripción detallada, debe entenderse que la invención puede adoptar diversas variantes y secuencias de etapas alternativas, excepto cuando se indique expresamente lo contrario. Además, a menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan las cantidades usadas en la memoria descriptiva y en las

- reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante la presente invención. Por lo menos, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes para el ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe entenderse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo comunes.
- 5
- 10 A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente determinados errores necesariamente resultantes de la variación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.
- 15 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de «1 a 10» pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.
- 20 En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se afirme específicamente lo contrario. Además, en la presente solicitud, el uso de «o» significa «y/o» a menos que se afirme específicamente lo contrario, aunque «y/o» puede usarse explícitamente en determinados casos.

**REIVINDICACIONES**

1. Una formulación de caucho que comprende:
- 5 una composición de caucho de base;  
del 0,1 al 20 % en peso de partículas de carbono de grafeno; y  
del 1 al 50 % en peso de partículas de carga, en la que las partículas de carbono de grafeno tienen un contenido  
de oxígeno menor del 2 % en peso atómico y la formulación de caucho tiene una resistividad de superficie menor  
de  $10^{10} \Omega/\text{sq}$ .
- 10 2. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que la formulación de caucho comprende una formulación  
de banda de rodadura de neumático.
- 15 3. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que las partículas de carbono de grafeno comprenden  
menos del 10 % en peso de la formulación, preferentemente menos del 5 % en peso de la formulación.
4. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que las partículas de carbono de grafeno tienen una  
conductividad aparente en fase líquida de al menos 100 microSiemens.
- 20 5. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que las partículas de carbono de grafeno tienen una  
densidad aparente de menos de  $0,2 \text{ g/cm}^3$ .
6. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que las partículas de carbono de grafeno tienen una  
densidad comprimida de menos de 0,9.
- 25 7. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que las partículas de carga comprenden sílice.
8. La formulación de caucho de la reivindicación 7, en la que la sílice comprende del 28 al 44 % en peso de la  
formulación.
- 30 9. La formulación de caucho de la reivindicación 7, en la que la sílice comprende sílice precipitada.
10. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que la composición de caucho de base comprende caucho  
de estireno/butadieno, caucho de butadieno, caucho natural y/o derivados funcionalizados del mismo y  
preferentemente comprende además al menos un aditivo seleccionado de aceites de procesamiento, antioxidantes,  
curadores y óxidos de metal.
- 35 11. La formulación de caucho de la reivindicación 1, en la que la formulación comprende menos del 10 % en peso de  
negro de carbono, y preferentemente está sustancialmente libre de negro de carbono.
- 40 12. Un método de preparación de una formulación de caucho que comprende:
- mezclar las partículas de carbono de grafeno y las partículas de carga con una composición de caucho de base;  
y  
45 curar la mezcla, en el que las partículas de carbono de grafeno tienen un contenido de oxígeno de menos del  
2 % en peso atómico y la mezcla curada tiene una resistividad de superficie de menos de  $10^{10} \Omega/\text{sq}$ .
13. La formulación de caucho de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 12, en los que las partículas de  
carbono de grafeno comprenden menos del 10 % en peso de la formulación, y las partículas de carga comprenden  
50 sílice en una cantidad mayor del 28 % en peso de la formulación.
14. La formulación de caucho de la reivindicación 7 o el método de la reivindicación 13, en los que la sílice y las  
partículas de carbono de grafeno están presentes en la formulación en una relación en peso mayor de 4:1.