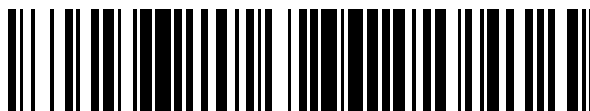


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 895**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 21/02 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2012 PCT/CN2012/086520**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13123800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 12869456 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2818501**

54 Título: **Método para la preparación de un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho**

30 Prioridad:

23.02.2012 CN 201210043388

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

01.06.2018

73 Titular/es:

**BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY (50.0%)
Science Building Room 1211 No.15 Beisanhuan
East Road Chaoyang District
Beijing 100029, CN y
SHANDONG LINGLONG TYRE CO. LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LI LIU;
YINGYAN MAO;
FAZHONG ZHANG;
SHIPENG WEN;
YONG MA y
TAO XING**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 670 895 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

Método para la preparación de un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho que está completamente exfoliado, altamente disperso y de fuerte resistencia de unión interfacial. Este método se refiere al empleo de una combinación de mezcla de emulsión y floculación, combinación de
10 mezcla de emulsión y secado por pulverización, o mezcla mecánica para preparar un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho.

Antecedentes de la invención

15 En la industria del caucho, los rellenos más ampliamente utilizados son el negro de carbono y negro de carbono blanco a escala nanométrica. El negro de carbono es el relleno de refuerzo más importante en la industria del caucho. La aplicación de negro de carbono, sin embargo, está siendo cuestionada porque la producción de la misma es completamente dependiente de la disminución de las reservas de petróleo. La preparación de alternativas al negro de carbono que se producen a partir de fuentes no petrolíferas se ha convertido en uno de los tópicos esenciales de la industria del caucho.
20 Una de las alternativas exitosas es el negro de carbono blanco, denominado sílice hidratada amorfa o gel de sílice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Es un polvo fino amorfo blanco, no tóxico con un tamaño de partícula primaria de 10 - 40 nm. El negro de carbono blanco es poroso, eléctricamente aislante y de gran superficie interna, alta dispersibilidad, peso ligero, excelente estabilidad química, alta resistencia a la temperatura e incombustibilidad. El negro de carbono blanco está compuesto por monómeros, dímeros o trímeros formados por unidades estructurales que consisten en enlaces covalentes de -O-Si-O- en desorden. Se puede utilizar como relleno para cauchos, plásticos, resinas sintéticas y pinturas. También se puede utilizar como lubricante o material aislante. Actualmente, el 70% de la producción anual de negro de carbono blanco se utiliza en la industria del caucho como agente de refuerzo del caucho para mejorar la capacidad de unión y la resistencia al desgarro de los cauchos. La capacidad del blanco de carbón negro para reforzar los cauchos es similar a la del negro de carbono. Especialmente, el negro de carbono blanco después de la modificación de la superficie es capaz de producir cauchos con altos módulos y baja resistencia a la rodadura. Sin embargo, debido a la débil interactividad entre el negro de carbono blanco y los cauchos, los cauchos se vuelven mucho menos resistentes al desgaste después de rellenarse con negro de carbono blanco. Como resultado, aunque el butadieno-caucho de estireno relleno con negro de carbono blanco se ha utilizado ampliamente en la producción de neumáticos de vehículos de pasajeros, la utilidad del negro de carbono blanco en la producción de neumáticos de vehículos pesados y de construcción sigue siendo limitada, y no es más que mejorar la resistencia a la rotura de los neumáticos mediante el relleno de una pequeña cantidad de negro de carbono blanco en el mismo. Con el fin de ampliar la utilidad del negro de carbono blanco, se ha investigado la mejora de la resistencia al desgaste de los cauchos rellenos con negro de carbono blanco mediante la adición de rellenos adicionales. Un método común para mejorar la resistencia al desgaste del caucho es agregar una cantidad apropiada de negro de carbono además del negro de carbono blanco. Este método, sin embargo, generalmente requiere una gran cantidad de negro de carbono, conduce a una mayor resistencia a la rodadura y baja resistencia a la rotura de los neumáticos, y no es respetuoso con el medio ambiente.
40

El grafeno es una membrana formada a partir de una red hexagonal de átomos de carbono hibridados con sp^2 . Es un material bidimensional con un espesor de uno o algunos átomos de carbono. En 2004, Novoselov y Geim en la Universidad de Manchester prepararon por primera vez el cristal bidimensional de grafeno que existía independientemente al dividir el grafito altamente orientado con cinta adhesiva. La estructura periódica que se extiende en un plano y el espesor a escala nanométrica del grafeno lo convierte en un nanomaterial en escala macroscópica. Debido a la alta superficie teórica específica (aproximadamente $2630 \text{ m}^2/\text{g}$), gran relación de aspecto (mayor que 1000) y buena resistencia mecánica (con un módulo de Young de 1060 GPa) del grafeno, es posible que se use para reforzar materiales poliméricos.
50

Los documentos CN 101864098 A y CN 102161785 A divulgan métodos para preparar un material compuesto de polímero/grafeno. En el documento CN 101864098 A, el método incluye: dispersar óxido de grafito en un látex polimérico mediante ultrasonido o trituración; introducir un agente reductor en el látex de polímero y obtener una emulsión de polímero/grafeno; demulsionar, aglomerar y secar para obtener el material compuesto de polímero/grafeno. En el documento CN 102161785 A, el método incluye: dispersar entre 0.1 y 30 partes en peso de óxido de grafito entre 10 y 3000 partes en peso de agua; ultrasonificación o trituración para obtener una solución acuosa de óxido de grafito; añadir la solución de óxido de grafito a 100 partes en peso de una emulsión de polímero; mezclar a través de ultrasonido o agitación mecánica; añadir entre 1 y 100 partes en peso de un demulsificador para inducir la demulsificación y obtener una suspensión de óxido de grafito/polímero; agregar entre 0.1 y 100 partes en peso de un agente reductor para reducir el óxido de grafito en grafito; filtrar y secar para obtener el material compuesto de grafito/polímero.
60

El documento WO 2011/146154 A2 divulga una composición de resina curable, que incluye: (a) al menos una resina epoxídica, (b) al menos un líquido iónico, un aducto de un líquido iónico y una resina epoxídica, o una mezcla de los mismos y (c) un nanomaterial. Además, el documento WO 2011/146154 A2 divulga el uso de sílice y grafeno como materiales de refuerzo para las resinas epoxídicas.
65

En esta invención, el negro de carbono blanco para rellenar cauchos se reemplaza parcialmente con óxido de grafeno completamente exfoliado. En materiales nanocompuestos de óxido de grafeno y negro de carbono blanco de esta invención se derivan de las invenciones anteriores de los Solicitantes “Método de preparación de material compuesto nanométrico de caucho/óxido de grafeno completamente exfoliado” (Solicitud No. CN201110454000.5), “Método para preparar material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho de alta dispersión” (Solicitud No. CN201210001294.0) y “Método para preparar negro de carbono blanco modificado por un agente de acoplamiento de silano” (Solicitud No. CN201110147594.5). Cuando se preparan directamente materiales de compuestos nanométricos de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco, el óxido de grafeno se dispersa en agua o disolventes orgánicos y se somete a ultrasonificación para obtener óxido de grafeno completamente exfoliado. La gran cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del óxido de grafeno conduce a una buena compatibilidad entre el óxido de grafeno y el agua o disolventes orgánicos comunes, así como debilita las fuerzas de Van der Waals entre las capas de óxido de grafeno, lo que reduce la autoagregación de óxido de grafeno. Las partículas de negro de carbono blanco pueden suspenderse en agua para formar hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. El caucho se conforma en látex y luego se mezcla con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco para obtener una emulsión de mezcla de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco. En el método de secado por pulverización, las emulsiones de la mezcla se atomizan en pequeñas gotas mediante la técnica de secado por pulverización. El agua se elimina rápidamente de las gotas mediante un medio de secado para preparar material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho. Debido al aumento notable del área superficial específica de las gotas formadas mediante secado por pulverización, el agua se elimina rápidamente de las gotas mediante un medio de secado, lo que provoca que la estructura de fase altamente dispersa de la emulsión de mezcla se retenga en el material compuesto nanométrico. En el enfoque de floculación iónica, se añade floculante a la emulsión de la mezcla y se agita para obtener material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho.

El lote maestro de óxido de grafeno se prepara mediante el método de emulsión derivado de la invención anterior de los solicitantes “Método de preparación de material compuesto nanométrico de caucho/óxido de grafeno completamente exfoliado” (Solicitud No. CN201110454000.5). El lote maestro de negro de carbono blanco se prepara mediante el método de emulsión derivado de la invención anterior de los solicitantes “Método para preparar material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho de alta dispersión” (Solicitud No. CN201210001294.0).

Los métodos de esta invención para preparar material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho se llevan a cabo de la siguiente manera:

1) Método de mezcla de solución:

El óxido de grafeno se dispersa y se somete a ultrasonificación en agua desionizada a 0.1 - 1000 kw durante 10 min - 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que contiene 0.01-20% en peso de óxido de grafeno. El negro de carbono blanco y un agente de acoplamiento, o el negro de carbono blanco modificado con un agente de acoplamiento, se añaden al hidrosol de óxido de grafeno y luego se somete a ultrasonificación a 0.1 - 1000 kw durante 10 min - 6 h o se agitan a 50-10000 r/min para 30 min - 12 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. A continuación, se agrega un surfactante en el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se somete a ultrasonificación a 0.1 - 1000 kw durante 10 min - 6 h o se agita a 50-10000 r/min durante 30 min - 12 h para obtener un pretratamiento hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco.

El hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco, o el hidrosol pretratado de óxido de grafeno/negro de carbono blanco, se somete a ultrasonificación con látex de caucho a 0.1 - 1000 kw durante 10 min - 6 h o se agita a 50-10000 r/min durante 30 min - 12 h para obtener una emulsión de mezcla estable. La temperatura durante la ultrasonificación debe controlarse. Cuando la temperatura supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 50-500 r/min durante 5-30 minutos hasta que la temperatura disminuye. Después de eso, se reanuda la ultrasonificación. La temperatura durante todo el proceso de preparación debe ser inferior a 100 °C para evitar la autopolimerización del agente de acoplamiento o del agente surfactante.

A continuación, se lleva a cabo una de las siguientes dos metodologías:

A) floculación iónica: se añade un floculante a la emulsión de la mezcla y se agita a 50-10000 r/min para inducir la demulsificación y la floculación. El flóculo obtenido de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco se seca a 60 - 300 °C para eliminar el agua del mismo para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho; y

B) secado por pulverización: la emulsión de la mezcla se atomiza en pequeñas gotas pasando a través de un secador por pulverización. Las pequeñas gotas se deshidratan luego en un medio de secado para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho. En otro método, se añade floculante gasificado en el gas portador que funciona como el medio de secado con el fin de llevar a cabo la floculación iónica y la deshidratación a la vez, que logra una transformación rápida de las gotas de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco a sólido, inhibe la tendencia termodinámica de agregación de negro de carbono blanco y óxido de grafeno, y retiene la estructura de fase de la emulsión de mezcla de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco en las partículas sólidas secas. La temperatura en la entrada del secador por pulverización es de 100 - 350 °C, y la temperatura en la salida del secador

por pulverización es de 70 - 120 °C. El medio de secado es aire caliente. Cuando se introduce un floculante gasificado en el gas portador, el porcentaje del flujo del floculante gasificado con respecto al del gas portador es del 1%.

2) Método de mezcla mecánica:

La mezcla mecánica incluye cuatro metodologías diferentes:

1. El lote maestro de óxido de grafeno preparado a partir del método de emulsión se mastica en un molino de mezcla de dos rodillos o un mezclador interno durante 1 - 5 minutos. A continuación, se añaden negro de carbono blanco y un surfactante, o negro de carbono blanco modificado con un agente surfactante, y se mezclan con el lote maestro durante 1-20 minutos para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho;

2. El lote maestro de negro de carbono blanco preparado a partir del método de emulsión se mastica en un molino de mezcla de dos rodillos o un mezclador interno durante 1 - 5 min. Después se añaden óxido de grafeno y un agente surfactante y se mezclan con el lote maestro durante 1-20 minutos para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho;

3. El caucho seco se mastica en un molino de mezcla de dos rodillos o un mezclador interno durante 1 - 5 min. El negro de carbono blanco modificado con un agente de acoplamiento, óxido de grafeno y un surfactante (o negro de carbono blanco, un agente de acoplamiento, óxido de grafeno y un agente surfactante) se agregan luego y se mezclan con el caucho seco durante 1-20 minutos para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho; y

4. El lote maestro de óxido de grafeno y el lote maestro de negro de carbono blanco preparados a partir del método de emulsión se mastican en un molino de mezcla de dos rodillos o un mezclador interno durante 1-20 min para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho.

En el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho, el negro de carbono blanco incluye los preparados por el método de precipitación o el método de deposición de vapor. La relación de los pesos de óxido de grafeno y negro de carbono blanco a la del caucho es 0.1 - 400 phr (phr es una unidad definida como 1 parte en peso de óxido de grafeno y negro de carbono blanco con respecto a 100 partes en peso del caucho). El óxido de grafeno reemplaza parcialmente el negro de carbono blanco y tiene una relación en peso de 0.05 - 20 phr (phr se define como 1 parte en peso de óxido de grafeno con respecto a 100 partes en peso del caucho).

El látex de caucho en solución de mezcla método 1) es de látex de estireno-butadieno, látex de caucho natural, látex de caucho de cloropreno, látex de caucho de butilo, látex de caucho de nitrilo, látex de polibutadieno, látex de caucho de etileno propileno, látex de poliisopreno, látex fluoroelastómero, silicona látex, o una mezcla de los mismos. Estos látex tienen un contenido sólido de 10-80% en peso. El sustrato de caucho de las mezclas maestras en las metodologías de 1, 2, y 4 del método de mezcla mecánica 2) y el caucho en la metodología 3 del método de mezcla mecánica 2) es butadieno-caucho de estireno, caucho natural, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de nitrilo, polibutadieno, caucho de etileno propileno, poliisopreno, fluoroelastómero, silicona o una mezcla de los mismos.

El surfactante es polibutadieno carboxilado, (3-aminopropil)trietoxisilano, [γ -(metacriloxi)propil]trimetoxisilano, sal de amonio cuaternario o látex de butadieno carboxilado-caucho de estireno, látex de caucho de butadieno-vinilpiridina, látex de butadieno-caucho de estireno-vinilpiridina carboxilado, látex de caucho natural epoxídico, látex de caucho de cloropreno carboxilado y látex de caucho de nitrilo carboxilado que tiene un contenido de sólidos de 10-80% en peso. El contenido del surfactante es 0 - 100 phr (phr es una unidad definida como 1 parte en peso del surfactante con respecto a 100 partes en peso del caucho).

El floculante es ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, cloruro de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, sulfato de aluminio, cloruro férrico o clorhidrato de aluminio. El floculante que puede introducirse en el gas portador es uno que puede gasificarse a una temperatura inferior a 350 °C, que es ácido nítrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

El agente de acoplamiento se selecciona de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (Si-69), bis[γ -(trietoxisilil)propil]disulfuro (Si-75), (γ -aminopropil)trietoxisilano (KH-550), (γ -glicidiloxipropil)trimetoxisilano (KH-560), [γ -(metacriloiloxi)propil]trimetoxisilano (KH-570), (γ -mercaptopropil)trimetoxisilano (KH-590), ácido esteárico y silazano. El porcentaje en peso del agente de acoplamiento con respecto al del negro de carbono blanco es del 0.01 al 50%.

El lote maestro de óxido de grafeno en esta invención se prepara siguiendo el método descrito en la invención anterior de los solicitantes "Método de preparación de material compuesto nanométrico de caucho/óxido de grafeno completamente exfoliado" (Solicitud No. CN201110454000.5). El nanocompuesto de óxido de grafeno/caucho preparado siguiendo este método contiene óxido de grafeno completamente exfoliado y dispersado, que se dispersa uniformemente a escala nanométrica. El lote maestro de negro de carbono blanco se prepara siguiendo el método descrito en la invención anterior de los solicitantes "Método para preparar material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho de alta dispersión" (Solicitud No. CN201210001294.0). El material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho

5 preparado siguiendo este método contiene negro de carbono blanco que está altamente disperso y tiene características orgánicas y más afinidad por el sustrato de caucho. El negro de carbono blanco modificado con un agente de acoplamiento en esta invención se prepara siguiendo el procedimiento descrito en la invención anterior de los solicitantes "Método para preparar negro de carbono blanco modificado por un agente de acoplamiento de silano" (Solicitud No. CN201110147594.5). El negro de carbono blanco preparado siguiendo este método tiene características más orgánicas y es más fácil de dispersar en el sustrato de caucho del material compuesto nanométrico.

10 Una de las ventajas de esta invención es que el método de mezcla de solución y el método de mezcla mecánica son factibles para preparar material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho. En esta invención, la floculación iónica o secado por pulverización retiene la estructura de fase de la emulsión de mezcla de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco para obtener material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho que está altamente disperso a escala nanométrica y completamente exfoliado. Además, las estructuras de fase de mezclas de caucho/óxido de grafeno y negro de carbono blanco/caucho se conservan en las mezclas maestras preparadas previamente de negro de carbono blanco y óxido de grafeno, respectivamente. Por consiguiente, al mezclar los dos lotes con una carga o mezclando las dos partes, se puede preparar material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho blanco que está altamente disperso a escala nanométrica y completamente exfoliado.

20 Además, los métodos de esta invención son simples, de bajo coste, respetuosos con el medio ambiente y factibles para una producción a gran escala.

Descripción detallada de las realizaciones

25 Los métodos para preparar las realizaciones descritas a continuación incluyen controlar las temperaturas de soluciones relevantes para que sean inferiores a 100 °C, y el gas añadido al gas portador se mide en porcentaje en volumen con respecto al gas portador.

Realización 1

30 Se dispersa 1 g de óxido de grafeno en 10 kg de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 0.1 kw durante 10 minutos para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido de sólidos de 0.01%. 1 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y se agregan 0.01 g de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro al hidrosol y se agitan a 50 r/min durante 30 min para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. El hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco se mezcla con 20 kg de látex de butadieno-caucho de estireno con un contenido sólido del 10% y se agita a 50 r/min durante 12 h para obtener una emulsión de mezcla estable de butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Esta emulsión de mezcla se mezcla con una solución de solución de cloruro de calcio al 1% para llevar a cabo la floculación y se agita a 50 r/min hasta que no aparecen más flóculos. El flóculo de caucho de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/estireno-butadieno se lava con agua y luego se seca en un horno a 60 °C. El producto seco es el material compuesto nanométrico de butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 0.1 phr de los rellenos.

45 Se mezclan 100.1 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de caucho estireno-butadieno vulcanizado/negro de carbono blanco. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

50 Realización 2

55 Se dispersan 20 g de óxido de grafeno en 100 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 1000 kw durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido de sólidos del 20%. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 380 g de negro de carbono blanco por el método de precipitación y 190 g de disulfuro de bis[γ -(trietoxisilil)propilo] en el hidrosol y se somete a ultrasonificación a 1000 kw durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. 125 g de látex de butadieno carboxilado-caucho de estireno que contiene 80% en peso de un surfactante se mezclan con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se ultrasonificaron a 1000 kw durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 125 g de látex de butadieno-caucho de estireno que tiene un contenido sólido de 80% y se somete a ultrasonificación a 1000 kw durante 6 h para obtener una emulsión de mezcla estable de butadieno-caucho

de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta mezcla de emulsión se mezcla con una solución de solución de cloruro de hidrógeno al 1% para llevar a cabo la floculación y se agita a 10000 r/min hasta que no aparece más flóculos. El flóculo de caucho de estireno butadieno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco se lava con agua y luego se seca en un horno a 300 °C. El producto seco es el material compuesto nanométrico de butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 400 phr de los rellenos.

Se mezclan 590 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 3

Se dispersan 5 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 1%. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 15 minutos, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 70 g de negro de carbono blanco por método de precipitación y 5,6 g de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro en el hidrosol y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se mezclan 200 g de látex de butadieno-caucho de estireno-vinilpiridina carboxilado que contiene 10% en peso de un surfactante con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 125 g de látex de caucho de estireno butadieno que tiene un contenido sólido de 80% y se somete a ultrasonificación a 500 kw durante 4 h para obtener una emulsión de mezcla estable de butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 150 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 150 °C y la temperatura de salida es de 80 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de cloruro de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de caucho de estireno butadieno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 75 phr de los rellenos.

Se mezclan 200.6 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 4

Se dispersan 5 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 1%. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 15 minutos, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 50 g de negro de carbono blanco por el método de precipitación y 4 g de (γ -mercaptopropil)trimetoxisilano en el hidrosol y se somete a ultrasonificación a 100 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se mezclan 100 g de látex de caucho natural epoxi que contiene 10% en peso de un surfactante con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se somete a ultrasonificación a 100 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 10 min, de modo que la temperatura disminuya para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 200 g de látex de caucho natural con un contenido sólido de 50% y se agita a 10000 r/min durante 30 min para obtener una emulsión de mezcla estable de óxido de grafeno/blanco negro de carbono/caucho

natural. Esta emulsión de mezcla se hace pasar a través de un secador por pulverización con aire caliente a 100 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 100 °C y la temperatura de salida es de 70 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de hidrogenosulfato gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho natural que contiene 55 phr de los rellenos.

5

Se mezclan 169 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 3 partes en peso de acelerador DM, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento RD y 2 en peso partes de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 143 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

10

Realización 5

15

Se dispersan 10 g de óxido de grafeno en 1 kg de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 500 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 1%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 54 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y se modifican con 4 g de (γ -aminopropil)triétoxissilano en el hidrosol y se agitan a 3000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Se mezclan 125 g de látex de caucho natural con un contenido sólido del 80% con hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 3 horas a una emulsión de mezcla estable de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco natural. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 100 r/min durante 20 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se hace pasar a través de un secador por pulverización con aire caliente a 100 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 100 °C y la temperatura de salida es de 70 °C. El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho natural que contiene 60 phr de los rellenos.

20

25

30

Se mezclan 164 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 3 partes en peso de acelerador DM, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento RD y 2 en peso partes de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 143 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

35

Realización 6

40

Se dispersan 5 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 1%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. 54 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y modificado con 4 g de bis[γ -(triétoxissilil)propil]tetrasulfuro se añaden al hidrosol y se agitan a 3000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. 200 g de látex de caucho butadieno-vinilpiridina que contiene 10% en peso de un surfactante se mezclan con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se somete a ultrasonificación a 100 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 10 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 62,5 g de látex de caucho natural que tiene un contenido sólido de 80% y 62,5 g de látex de butadieno-caucho de estireno que tiene un contenido sólido de 80% y se aplica por ultrasonido a 300 kw durante 3 h para obtener una emulsión de mezcla estable de caucho natural/butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se hace pasar a través de un secador por pulverización con aire caliente a 100 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 100 °C y la temperatura de salida es de 70 °C. El producto seco es el material compuesto nanométrico de caucho natural/butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 55 phr de los rellenos.

55

60

Se mezclan 179 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 3 partes en peso de acelerador DM, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 en peso partes de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 143 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

65

Realización 7

5 Se dispersan 8 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 500 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido de sólidos de 1.6%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 54 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y se modifican con 4 g de (γ -glicidiloxipropil)trimetoxisilano en el hidrosol y se agitan a 3000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Se mezclan 20 g del surfactante de polibutadieno carboxilado con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y luego se somete a ultrasonificación a 600 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado con el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 20 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 15 200 g de látex de polibutadieno que tiene un contenido sólido del 50% y se agita a 8000 r/min durante 8 h para obtener una emulsión de mezcla estable de polibutadieno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 150 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 150 °C y la temperatura de salida es de 80 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de cloruro de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de polibutadieno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 58 phr de los rellenos.

20 Se mezclan 182 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 3 partes en peso de ácido esteárico, 2 partes en peso de acelerador CZ, 10 partes en peso de ftalato de di-n-octilo, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento D, y 4 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 8

30 Se dispersan 5 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 1%. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 15 minutos, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. 75.6 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y modificado con 5,6 g de [γ -(metacriloiloxi)propil]trimetoxisilano se agrega al hidrosol y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. 20 g de surfactante de [γ -(metacriloiloxi)propil]trimetoxisilano se mezcla con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y luego se somete a ultrasonificación a 800 kw durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 125 g de látex de caucho de estirenobutadieno/látex de caucho natural/látex de polibutadieno que tiene un contenido sólido del 80% y se somete a ultrasonificación a 500 kw durante 4 h para obtener una mezcla de emulsión de caucho/óxido de grafeno/negro de carbono blanco de estireno-butadieno/caucho natural/polibutadieno. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 150 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 150 °C y la temperatura de salida es de 80 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de cloruro de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de polibutadieno/caucho natural/butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 75 phr de los rellenos.

55 Se mezclan 200.6 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 9

65 Se dispersan 2 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 1 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 0.4%. Si la temperatura durante la

ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. 54 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y modificado con 4 g de [γ -(metacriloiloxi)propil]trimetoxisilano se agrega al hidrosol y se agita a 3000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Se mezclan 20 g de látex de caucho de cloropreno carboxilado con un contenido de surfactante de 50% en peso con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se agita a 5000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco tratado por el surfactante. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 200 g de látex de caucho de cloropreno que tiene un contenido sólido del 50% y se agita a 8000 r/min durante 8 h para obtener una emulsión de mezcla estable de caucho de cloropreno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 200 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 200 °C y la temperatura de salida es de 100 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de nitrato de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de caucho de cloropreno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 52 phr de los rellenos.

Se mezclan 166 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 0.5 partes en peso de ácido esteárico, 4 partes en peso de óxido de magnesio, 0.5 partes en peso del acelerador NA-22, 10 partes en peso de ácido nafténico, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, y 2 partes en peso de TPPD agente antienviejecimiento en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 10

Se dispersan 5 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 1 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 1%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. 54 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y modificado con 4 g de [γ -(metacriloiloxi)propil]trimetoxisilano se agrega al hidrosol y se agita a 3000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. 20 g de surfactante de [γ -(metacriloiloxi)propil]trimetoxisilano se agrega al hidrosol y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 1 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado con el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 125 g de látex de caucho de butilo que tiene un contenido sólido del 80% y se somete a ultrasonificación a 800 kw durante 6 h para obtener una emulsión de mezcla estable de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de butilo. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 200 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 200 °C y la temperatura de salida es de 100 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de nitrato de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de butilo que contiene 55 phr de los rellenos.

Se mezclan 179 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 2 partes en peso de cera parafina, 2 partes en peso del acelerador cz, 0.2 partes en peso del acelerador tt, 10 partes en peso de aceite de hidrocarburo aromático, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 170 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 11

Se dispersan 10 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 2%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 54 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y modificado con 4 g de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro al hidrosol y se agitan a 3000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. 62.5 g de látex de caucho de butadieno-vinil piridina que contiene 80% en peso de un agente surfactante se mezcla con hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se somete a ultrasonificación a 1000 kw durante 4 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 200 g de látex de caucho de etileno propileno que tiene un

contenido sólido del 50% y se agita a 5000 r/min durante 12 h para obtener una emulsión de mezcla estable de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de etileno propileno. Esta emulsión de mezcla se hace pasar a través de un secador por pulverización con aire caliente a 350 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 350 °C y la temperatura de salida es de 120 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de nitrato de hidrógeno gaseoso.

5 El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de etileno propileno que contiene 60 phr de los rellenos.

Se mezclan 214 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 1 parte en peso de cera protectora, 30 partes en peso de parafina líquida, 2 partes en peso de A151, 0.2 parte en peso de acelerador TT, 2 partes en peso del acelerador CZ, y 6 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 170 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

15 Realización 12

Se dispersan 10 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 400 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido del 2%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 54 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y modificado con 4 g de bis[γ-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro al hidrosol y se agitan a 3000 r/min durante 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Se añaden 20 g del surfactante de la sal de amonio cuaternario al hidrosol y se somete a ultrasonificación a 1000 kw durante 4 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado con el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 125 g de látex de poliisopreno que tiene un contenido sólido del 80% y se somete a ultrasonificación a 800 kw durante 6 h para obtener una emulsión de mezcla estable de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/poliisopreno. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 150 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 150 °C y la temperatura de salida es de 80 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de cloruro de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/poliisopreno que contiene 60 phr de los rellenos.

Se mezclan 184 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 3 partes en peso de acelerador DM, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento RD y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 143 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 13

Se dispersan 10 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 400 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 2%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 77 g de negro de carbono blanco preparado por el método de deposición de vapor y se modifican con 7 g de ácido esteárico en el hidrosol y se somete a ultrasonificación a 500 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 15 minutos, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se mezclan 40 g de látex de caucho de nitrilo carboxilado que contiene 50% en peso de un surfactante con el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco y se somete a ultrasonificación a 600 kw durante 4 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 125 g de látex de caucho de nitrilo que tiene un contenido sólido del 80% y se somete a ultrasonificación a 800 kw durante 6 h para obtener una emulsión de mezcla estable de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de nitrilo. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se hace pasar a través de un secador por pulverización con aire caliente a 350 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 350 °C y la temperatura de salida es de 120 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de cloruro de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de nitrilo que contiene 80 phr de los rellenos.

207 g del material compuesto nanométrico se mezclan con 3 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 1 parte en peso del acelerador D, 2 partes en peso del acelerador DM, 30 partes en peso de ftalato de di-n-octilo, 2 partes en peso de cera protectora, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento RD, y 4 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 170 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 14

Se dispersan 10 g de óxido de grafeno en 500 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 400 kw durante 3 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido de 2%. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 77 g de negro de carbono blanco preparado por el método de deposición de vapor y se modifican con 7 g de ácido esteárico en el hidrosol y se somete a ultrasonificación a 500 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 15 minutos, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 10 g del surfactante de la sal de amonio cuaternario al hidrosol y se somete a ultrasonificación a 600 kw durante 4 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 125 g de látex de fluoroelastómero que tiene un contenido sólido de 80% y se somete a ultrasonificación a 1000 kw durante 6 h para obtener una emulsión de mezcla estable de óxido de grafeno negro/negro de carbono blanco/fluoroelastómero. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 150 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 150 °C y la temperatura de salida es de 120 °C. El gas portador contiene además 1% en volumen de fluoruro de hidrógeno gaseoso. El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/fluoroelastómero que contiene 80 phr de los rellenos.

Se mezclan 197 g del material compuesto nanométrico con 1 parte en peso de ácido esteárico, 5 partes en peso de TAIC y 1 parte en peso de bis(tert-butildioxiisopropil)benceno en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza primero a 170 °C y luego se vulcaniza a 230 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 15

Se dispersan 20 g de óxido de grafeno en 1000 g de agua desionizada y se somete a ultrasonificación a 300 kw durante 4 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que tiene un contenido sólido del 2%. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 20 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 88 g de negro de carbono blanco preparado por el método de deposición de vapor y se modifican con 8 g de silazano en el hidrosol y se somete a ultrasonificación a 500 kw durante 2 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 15 minutos, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Se añaden 40 g del surfactante de (3-aminopropil)triétoxissilano al hidrosol y se somete a ultrasonificación a 600 kw durante 4 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante. Si la temperatura durante la ultrasonificación excede los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 500 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Este hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco pretratado por el surfactante se mezcla con 200 g de látex de silicona con un contenido sólido del 50% y se ultrasonifica a 500 kw durante 4 h para obtener una emulsión de mezcla estable. Si la temperatura durante la ultrasonificación supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y la mezcla se agita a 300 r/min durante 30 min, de modo que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación. Esta emulsión de mezcla se pasa a través de un secador por pulverización con aire caliente a 200 °C como medio de secado. La temperatura de entrada es de 200 °C y la temperatura de salida es de 100 °C. El producto seco es el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/silicona que contiene 100 phr de los rellenos.

Se mezclan 248 g del material compuesto nanométrico con 1.5 partes en peso de DCP en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 160 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 16

5 Se mastican 105 g de el lote maestro de óxido de grafeno preparado mediante el método de emulsión y que contiene 100 g del sustrato de caucho natural y 5 g de óxido de grafeno en un molino de mezcla de dos rodillos durante 1 minuto. A continuación, se añaden 58 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y se modifican con 8 g de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro y se mezclan con el lote maestro durante 8 min para obtener el material compuesto nanométrico de caucho natural/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 55 phr de los rellenos.

10 Se mezclan 163 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 3 partes en peso de acelerador DM, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento RD y 2 en peso partes de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 143 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

15 Realización 17

20 Se mastican 125 g de el lote maestro de óxido de grafeno preparado por el método de emulsión y que contiene 100 g del sustrato de butadieno-caucho de estireno, 5 g de óxido de grafeno y 20 g del surfactante de butadieno carboxilado-caucho de estireno en un mezclador interno durante 5 min. A continuación, se añaden 75,6 g de negro de carbono blanco preparado por método de precipitación y se modifican con 5,6 g de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro y se mezclan con el lote maestro durante 20 min para obtener el material compuesto nanométrico de caucho de butadieno estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 75 phr de los rellenos.

25 Se mezclan 200,6 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

30 Realización 18

35 181 g de el lote maestro de negro de carbono blanco preparado por método de emulsión y que contiene 100 g del sustrato de butadieno-caucho de estireno, 75 g de negro de carbono blanco preparado a partir del método de precipitación, y 6 g del agente de acoplamiento de bis[tetrasulfuro de γ -(trietoxisilil)propilo] se mastica en un molino de mezcla de dos rodillos durante 5 minutos. A continuación, se añaden 5 g de óxido de grafeno y se mezclan con el lote maestro durante 20 minutos para obtener el material compuesto nanométrico de butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 80 phr de los rellenos.

40 Se mezclan 186 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

50 Realización 19

55 155 g de el lote maestro de negro de carbono blanco preparado por el método de emulsión y que contiene 100 g del sustrato de polibutadieno/caucho natural/butadieno-caucho de estireno, 50 g de negro de carbono blanco preparado a partir del método de precipitación, y 5 g del agente de acoplamiento de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro se mastica en un mezclador interno durante 3 min. A continuación, se añaden 5 g de óxido de grafeno y 10 g del surfactante de polibutadieno carboxilado y se mezclan con el lote maestro durante 10 min para obtener el material compuesto nanométrico de polibutadieno/caucho natural/butadieno-caucho de estireno/ óxido de grafeno/negro de carbono blanco de 55 phr de los rellenos.

60 170 g del material compuesto nanométrico se mezclan con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

65

Realización 20

5 Se mastican 100 g de silicona en un molino de mezcla de dos rodillos durante 5 minutos y luego se mezclan con 5 g de óxido de grafeno, 10 g del surfactante de (γ -aminopropilo) trietoxisilano y 81 g de negro de carbono blanco preparado por método de deposición de vapor y modificado con 6 g de silazano durante 20 min para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/silicona que contiene 80 phr de los rellenos.

10 Se mezclan 196 g del material compuesto nanométrico con 1.5 partes en peso de DCP en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 160 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 21

15 Se mezclan 131 g de el lote maestro de negro de carbono blanco preparado por el método de emulsión y que contiene 50 g del sustrato de butadieno-caucho de estireno, 75 g de negro de carbono blanco preparado a partir del método de precipitación, y 6 g del agente de acoplamiento de bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro con 75 g de el lote maestro de óxido de grafeno preparado por el método de emulsión y que contiene 50 g del sustrato de butadieno-caucho de estireno, 5 g de óxido de grafeno y 20 g del surfactante de butadieno carboxilado-caucho de estireno en un molino de mezcla de dos rodillos durante 15 minutos para obtener el material compuesto nanométrico de butadieno-caucho de estireno/óxido de grafeno/negro de carbono blanco que contiene 80 phr de los rellenos.

25 Se mezclan 206 g del material compuesto nanométrico con 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0.5 partes en peso del acelerador D, 0.5 partes en peso del acelerador DM, 0.2 partes en peso del acelerador TT, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 1 parte en peso de agente antienviejecimiento RD, y 2 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 150 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realización 22

35 Se mezclan 104 g de el lote maestro de negro de carbono blanco preparado por el método de emulsión y que contiene 50 g del sustrato de caucho de nitrilo, 50 g de negro de carbono blanco preparado a partir del método de deposición de vapor, y 4 g del agente de acoplamiento del ácido esteárico con 75 g de lote maestro de óxido de grafeno preparado por método de emulsión y que contiene 50 g del sustrato de butadieno-caucho de estireno, 5 g de óxido de grafeno y 20 g del surfactante de caucho de nitrilo carboxilado en un mezclador interno durante 15 minutos para obtener el material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de nitrilo que contiene 55 phr de los rellenos.

40 Se mezclan 179 g del material compuesto nanométrico con 3 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de ácido esteárico, 1 parte en peso del acelerador D, 2 partes en peso del acelerador DM, 30 partes en peso de ftalato de di-n-octilo, 2 partes en peso de cera protectora, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento 4010NA, 2 partes en peso de agente antienviejecimiento RD, y 4 partes en peso de azufre en un molino de mezcla de dos rodillos para obtener una mezcla de caucho. La mezcla de caucho se vulcaniza a 170 °C durante un tiempo de curado optimizado para obtener un material compuesto nanométrico de negro de carbono blanco/caucho vulcanizado. Este material compuesto nanométrico se prueba de acuerdo con los estándares nacionales.

Realizaciones comparativas

50 Se prepara una serie de realizaciones comparativas siguiendo el método de preparación de las Realizaciones 1-22 excepto que el óxido de grafeno en su interior se reemplaza con negro de carbono blanco y los surfactantes no se agregan a las realizaciones comparativas. Las relaciones en peso de los agentes de acoplamiento al negro de carbono blanco en las realizaciones comparativas son iguales a los de las realizaciones correspondientes de esta invención.

55 Las propiedades de las realizaciones se enumeran a continuación:

ES 2 670 895 T3

Muestras	Dureza Shore A	Resistencia a la tracción en una elongación de 100% (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación hasta ruptura (%)	Resistencia al rasgado ((kN/m)	Resistencia a la abrasión (cm ³ /1.61 km)	Tan δ a 60 °C	Hermeticidad al aire
Ejemplo 1	54	5.6	12.5	474	33.8	0.2213	0.21	1.9
Ejemplo 1 comparativo	46	3.2	8.5	392	16.9	0.2814	0.19	6.5
Ejemplo 2	95	15.9	20.7	261	38.6	0.1887	0.25	0.9
Ejemplo 2 comparativo	92	12.7	18.9	212	35.8	0.2019	0.25	6.2
Ejemplo 3	82	7.9	28.2	643	52.8	0.1917	0.21	1.5
Ejemplo 3 comparativo	77	6.4	24.2	482	43.7	0.2469	0.21	6.5
Ejemplo 4	85	7.1	24.9	531	68.3	0.2032	0.17	1.3
Ejemplo 4 comparativo	80	5.7	22.2	498	59.1	0.3109	0.16	4.9
Ejemplo 5	89	8.4	26.4	664	69.9	0.1987	0.19	1.3
Ejemplo 5 comparativo	83	6.9	23.2	518	60.1	0.3124	0.17	5.8
Ejemplo 6	85	8.9	25.1	438	52.6	0.1874	0.22	1.4
Ejemplo 6 comparativo	80	7.6	22.2	389	40.9	0.2217	0.2	6
Ejemplo 7	83	5.5	21.1	509	55.9	0.1598	0.23	1.9
Ejemplo 7 comparativo	77	4.2	20.2	452	50.1	0.2019	0.23	5.6
Ejemplo 8	83	5.9	26.1	572	58.4	0.2234	0.17	1.5
Ejemplo 8 comparativo	79	4.3	23.6	474	47.1	0.2587	0.16	6
Ejemplo 9	88	5.3	20.1	472	32.4	0.3314	0.29	1.2
Ejemplo 9 comparativo	82	4.1	18.6	402	26.9	0.3122	0.27	2.1
Ejemplo 10	88	6.1	19.3	432	37.6	0.2183	0.34	1.2
Ejemplo 10 comparativo	84	5.6	17.5	392	31.2	0.2417	0.33	3.1
Ejemplo 11	88	5.8	18.5	423	46.3	0.3125	0.34	1.5
Ejemplo 11 comparativo	81	4.5	16.2	392	35.7	0.3511	0.33	5.5
Ejemplo 12	85	5.9	25.2	429	65.3	0.2162	0.18	1.4
Ejemplo 12 comparativo	77	4.3	23.9	378	58.5	0.2561	0.16	5.6
Ejemplo 13	89	6.9	23.5	393	59.7	0.1313	0.34	1.8
Ejemplo 13 comparativo	82	6.3	21.1	322	55.1	0.1851	0.32	3.3
Ejemplo 14	86	6.6	19.4	388	36.4	0.3164	0.45	1.6
Ejemplo 14 comparativo	81	6	17.1	312	33.1	0.3451	0.42	4.2
Ejemplo 15	70	4.3	14.2	382	23.4	0.3419	0.33	1.5
Ejemplo 15 comparativo	63	2.4	11.2	327	18.9	0.4215	0.32	4.4
Ejemplo 16	82	6.4	22.9	515	62.3	0.2532	0.19	1.8
Ejemplo 16 comparativo	80	5.7	22.2	498	59.1	0.3109	0.16	4.9
Ejemplo 17	80	7	26.2	543	48.8	0.2117	0.23	2.1
Ejemplo 17 comparativo	77	6.4	24.2	482	43.7	0.2469	0.21	6.5
Ejemplo 18	88	7.6	25.9	567	58.3	0.2232	0.18	1.3
Ejemplo 18 comparativo	82	6.4	23.2	513	53.1	0.3469	0.14	5
Ejemplo 19	80	4.8	20.7	479	53.9	0.1838	0.25	2.1
Ejemplo 19 comparativo	77	4.2	20.2	452	50.1	0.2019	0.23	5.6

ES 2 670 895 T3

Ejemplo 20	67	3.9	12.8	362	21.4	0.3819	0.35	1.9
Ejemplo 20 comparativo	63	2.4	11.2	327	18.9	0.4215	0.32	4.4
Ejemplo 21	87	7.5	25.5	561	57.3	0.2264	0.18	1.4
Ejemplo 21 comparativo	82	6.4	23.2	513	53.1	0.3469	0.14	5
Ejemplo 22	87	6.7	22.8	363	57.7	0.1583	0.36	2
Ejemplo 22 comparativo	82	6.3	21.1	322	55.1	0.1851	0.32	3.3

Aunque se han mostrado y descrito realizaciones particulares de la invención, será obvio para los expertos en la técnica que se pueden realizar cambios y modificaciones sin apartarse de la invención en sus aspectos más amplios, y por lo tanto, el objetivo en el apéndice pretende cubrir todos los cambios y modificaciones que caigan dentro del verdadero espíritu y alcance de la invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho, comprendiendo el método:

1) metodología de mezcla de solución:

a) dispersar óxido de grafeno en agua desionizada y luego someter a ultrasonido a 0.1 - 1000 kw durante 10 min - 6 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno que contiene 0.01-20% en peso de óxido de grafeno;

b) agregar negro de carbono blanco y un agente de acoplamiento, o negro de carbono blanco modificado con un agente de acoplamiento, en el hidrosol de óxido de grafeno de a) y luego someter a ultrasonificación a 0.1 - 1000 kw por 10 min - 6 h o agitar a 50-10000 r/min durante 30 min - 12 h para obtener un hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco;

c) agregar un surfactante en el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco de b) y someter a ultrasonificación a 0.1 - 1000 kw por 10 min - 6 h o agitando a 50-10000 r/min por 30 min - 12 h para obtener un prehidrosol tratado de óxido de grafeno/negro de carbono blanco;

d) mezclar el hidrosol de óxido de grafeno/negro de carbono blanco de b), o el hidrosol pretratado de óxido de grafeno/negro de carbono blanco de c), con un látex de caucho y luego someter a ultrasonificación a 0.1 - 1000 kw durante 10 min - 6 h agitar a 50-10000 r/min durante 30 min - 12 h para obtener una emulsión de mezcla estable; y

e) preparar un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho de la emulsión de mezcla de d) mediante A) floculación iónica: agregar un floculante en la emulsión de mezcla de d) para inducir la floculación y agitar a 50-10000 r/min para obtener flóculos y luego secar el flóculo a 60 - 300 °C para eliminar el agua del mismo para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho; o por B) secado por pulverización: pasar la emulsión de la mezcla de d) a través de un secador por pulverización con un gas portador para atomizar la emulsión de la mezcla de d) en pequeñas gotas, y luego deshidratar las pequeñas gotas en un medio de secado para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho, o pasar la emulsión de mezcla de d) a través de un secador por pulverización con un gas portador que contiene un floculante gasificado para atomizar la emulsión de mezcla de d) para inducir floculación y deshidratación simultáneamente para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho;

en donde:

cuando la temperatura durante la ultrasonificación de a)-d) supera los 80 °C, se detiene la ultrasonificación y se agitan las mezclas a 50-500 r/min durante 5-30 min hasta que la temperatura disminuye para permitir la reanudación de la ultrasonificación; y

las temperaturas durante a) -d) están por debajo de 100 °C;

o

2) metodología de mezcla mecánica:

preparar un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho mediante uno de los siguientes tres procesos:

masticar un lote maestro de óxido de grafeno preparado a partir del método de emulsión en un molino de mezcla de dos rodillos o un mezclador interno durante 1 a 5 minutos, y luego agregar negro de carbono blanco y un surfactante, o negro de carbono blanco modificado con un surfactante, en el lote maestro de óxido de grafeno y mezclar durante 1-20 min para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho;

masticar un lote maestro de negro de carbono blanco preparado a partir del método de emulsión en un molino mezclador de dos rodillos o un mezclador interno durante 1 - 5 min, y luego agregar óxido de grafeno y un surfactante en el lote maestro de negro de carbono blanco y mezclar durante 1-20 minutos para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho; y

masticar un lote maestro de óxido de grafeno preparado a partir del método de emulsión y un lote maestro de negro de carbono blanco preparado a partir de un método de emulsión en un molino mezclador de dos rodillos o un mezclador interno durante 1-20 minutos para obtener un material compuesto nanométrico de óxido de grafeno/negro de carbono blanco/caucho;

en donde el óxido de grafeno no se reduce a grafeno en 1) y 2).

2. El método de la reivindicación 1, en donde:

- el negro de carbono blanco se prepara mediante el método de precipitación o método de deposición de vapor;
- 5 una relación de un peso del negro de carbono blanco a un peso del caucho es 0.1-400 phr, phr es una unidad definida como 1 parte en peso del negro de carbono blanco con respecto a 100 partes en peso del caucho; y
- una relación de un peso del óxido de grafeno a un peso del caucho es 0.1-400 phr, phr es una unidad definida como 1 parte en peso del óxido de grafeno con respecto a 100 partes en peso del caucho.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, en donde en 1) metodología de mezcla de solución, una relación de un peso del óxido de grafeno a un peso del caucho es 0,05-20 phr, phr es una unidad definida como 1 parte de peso del óxido de grafeno con respecto a 100 partes en peso de caucho.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde:
- el látex de caucho es látex de estireno-caucho de butadieno, látex de caucho natural, látex de caucho de cloropreno, látex de caucho de butilo, látex de caucho de nitrilo, látex de polibutadieno, látex de caucho de etileno propileno, látex de poliisopreno, látex de fluoroelastómero, látex de silicona o una mezcla de los mismos;
- 20 el látex de caucho tiene un contenido sólido de 1-80% en peso;
- el lote maestro de óxido de grafeno y el lote maestro de negro de carbono blanco contienen un sustrato de caucho; el sustrato de caucho es butadieno-caucho de estireno, caucho natural, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de nitrilo, polibutadieno, caucho de etileno propileno, poliisopreno, fluoroelastómero, silicona o una mezcla de los mismos.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en donde:
- el secador por pulverización tiene una temperatura de entrada de 100 a 350 °C y una temperatura de salida de 70 a 120 °C; y el medio seco es aire caliente.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, en donde:
- el floculante es ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, cloruro de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, sulfato de aluminio, cloruro férrico o clorhidrato de aluminio; y
- 35 el floculante gasificado es ácido nítrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.
7. El método de la reivindicación 1, en donde:
- 40 el agente de acoplamiento es bis[γ -(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro, bis[γ -(trietoxisilil)propil]disulfuro, (γ -aminopropil)trietoxisilano, (γ -glicidiloxipropil)trimetoxisilano, [γ -(metacrililoiloxi)propil]trimetoxisilano, (γ -mercaptopropil)trimetoxisilano, ácido esteárico o silazano; y
- 45 un porcentaje en peso del agente de acoplamiento con respecto al negro de carbono blanco es de 0.01-50%.
8. El método de la reivindicación 1, en donde:
- 50 el surfactante es polibutadieno carboxilado, (3-aminopropil)trietoxisilano, [γ -(metacriloxi)propil]trimetoxisilano, sal de amonio cuaternario, látex de butadieno carboxilado-caucho de estireno que tiene un contenido sólido de 10-80% en peso, látex de caucho de butadieno-vinilpiridina que tiene un contenido sólido de 10-80% en peso, látex de caucho de estireno butadieno-vinilpiridina carboxilado que tiene un contenido sólido de 10-80% en peso, látex de caucho natural epoxi que tiene un contenido sólido de 10-80% en peso, látex de caucho de cloropreno carboxilado que tiene contenido sólido de 10-80% en peso, o látex de caucho de nitrilo carboxilado que tiene un contenido sólido de 10-80% en peso; y
- 55 una relación de un peso del surfactante a un peso del caucho es 0-100 phr, phr es una unidad definida como 1 parte en peso del surfactante con respecto a 100 partes en peso del caucho.