

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 046**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3445 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 15/02 (2006.01)

C08L 23/22 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2013 PCT/EP2013/064465**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14012819**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2013 E 13736880 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2872558**

54 Título: **Materiales elastoméricos y su empleo**

30 Prioridad:

16.07.2012 DE 102012212422

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

27.06.2018

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG
DRESDEN E.V. (100.0%)
Hohe Strasse 6
01069 Dresden, DE**

72 Inventor/es:

**KAVIMANI NAGAR, PRABHU;
JURK, RENÉ;
STÖCKELHUBER, KLAUS WERNER;
DAS, AMIT;
LEUTERITZ, ANDREAS;
HEINRICH, GERT y
ADHIKARI, BASUDAM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 674 046 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

Materiales elastoméricos y su empleo

La invención se refiere al campo de la química de polímeros y se refiere a materiales elastoméricos, tal como se pueden emplear, por ejemplo, para neumáticos de vehículos como material de revestimiento interno, y a su empleo.

- 5 Los modernos neumáticos de vehículos están constituidos por una pluralidad de componentes. El componente principal del neumático de vehículo es la denominada carcasa, que está constituida por una banda de rodadura y una subestructura de tejido que actúa como soporte de resistencia. En el lado interno de la carcasa se aplica radialmente una capa elastomérica, la denominada capa de revestimiento interno o revestimiento interno, que sirve para incluir lo mejor posible el gas de neumático introducido en neumáticos de vehículos sin cámara, de modo que
10 entre el gas de neumático introducido entre llanta y neumático no se puede difundir hacia fuera en lo posible, y apenas muy lentamente, a través del material del neumático de vehículo. Por lo tanto, es deseable una permeabilidad a gases lo menor posible del revestimiento interno, en especial también puesto que un descenso de presión en el neumático influye negativamente tanto sobre el rozamiento de rodadura del neumático y el consumo de combustible elevado vinculado al mismo, pero también sobre la seguridad vial y la durabilidad del neumático.
15 Además, el revestimiento interno sirve para la protección de otros componentes del neumático, como carcasa y cinta de acero, ante aire y humedad.

- Como materiales elastoméricos para revestimientos internos se emplean habitualmente cauchos sintéticos, como butilcaucho (IIR), clorobutilcaucho (CIIR) o bromobutilcaucho (BIIR), que presentan ya una baja permeabilidad a gases. En parte, estos cauchos de butilo se emplean recubiertos con otros cauchos diénicos para obtener, a modo
20 de ejemplo, una mejora de las propiedades mecánicas o una reducción de costes. Además, también la permeabilidad a gases del material se puede mejorar mediante el mezclado de partículas de carga en la matriz de caucho. En especial el mezclado de partículas laminares, como por ejemplo de silicatos estratificados o grafenos, reduce la permeabilidad a gases del material mediante una prolongación de la vía de difusión de las moléculas de gas (tortuosidad).

- 25 Según el documento US 2006/0.229.404 es conocido un procedimiento para la producción de una mezcla de elastoméricos, en el que se polimerizan monómeros diénicos en presencia de 10 phr o más (partes por 100 partes de goma) de grafito expansivo a partir de un elastómero con grafito expandido, de modo que el grafito se intercala a través del elastómero.

- También por el documento US 6.548.585 es conocida una masa de caucho para la producción de tubos internos en tuberías de agente refrigerante. La masa de caucho se produce a partir de un caucho copolimérico bromado, que
30 puede ser, a modo de ejemplo, poli[isobutilen-co-p-metilestireno] (BIMSM), y una carga inorgánica laminar, que puede ser, a modo de ejemplo, grafito, fosfato de circonio, calcogenuros, talco, caolinita, bentonita, montmorillonita, mica o clorita.

- 35 Según el documento US 2010/0.036.023 son conocidos materiales elastoméricos a partir de nanopartículas de grafito, que son preferentemente nanopartículas de grafeno. Tales materiales elastoméricos se emplean en cámaras de neumático como revestimiento interno.

- Además, por el documento US 2005/0215693 es conocido un procedimiento a través del cual se mejorarán las propiedades de vulcanización de sistemas de filosilicato/caucho. En este procedimiento, el filosilicato se exfolia mediante adición de un líquido iónico y se añade entonces a la mezcla de goma. El líquido tensioactivo iónico
40 compatibiliza el filosilicato con el caucho y reduce su permeabilidad a gases sin una reducción sensible de las propiedades de vulcanización. Generalmente, se entiende por un líquido iónico un líquido que está constituido exclusivamente por iones. En contraposición al concepto clásico de fusión salina, en cuyo caso se trata habitualmente de un medio altamente fusible, altamente viscoso, y casi siempre muy corrosivo, los líquidos iónicos son líquidos y relativamente poco viscosos a bajas temperaturas (< 100 °C) (DE 102 43 181 A1). Aunque los líquidos iónicos son conocidos ya desde 1914, éstos se investigaron intensivamente como disolvente y/o catalizador en síntesis orgánicas en los últimos 10 años (artículo recopilatorio de K. R. Seddon in J. Chem. Technol. Biotechnol. 68(1997), 351-356).
45

- Por el documento US 7.572.855 B2 es conocido también un nanocompuesto que contienen un compatibilizador catiónico. El compatibilizador catiónico está constituido por un grupo hidrófobo y una unidad heterocíclica catiónica.
50 En el caso de materiales de goma y neumáticos, este nanocompuesto se puede emplear para obtener una permeabilidad a gases mejorada, propiedades de vulcanización mejoradas y/o propiedades mecánicas mejoradas.

La tarea de la presente invención consiste en la indicación de materiales elastoméricos que presenten una menor permeabilidad a gases.

La tarea se soluciona mediante la invención indicada en las reivindicaciones. Son objeto de las reivindicaciones precedentes acondicionamientos preferentes.

5 Los materiales elastoméricos según la invención contienen cauchos de butilo y/o halobutilo o mezclas de los mismos, con 1 a 20 phr de al menos una sal de imidazolio líquida y con 1 a 40 phr de al menos una carga con una estructura grafitica.

Como sales de imidazolio líquidas también están presentes ventajosamente butil-3-metil-imidazolio-bis-(trifluormetilsulfonil)-imididas, de modo aún más ventajoso 1-butil-3-metil-imidazolio-bis-(trifluormetilsulfonilimididas).

Además, en los materiales elastoméricos están presentes ventajosamente 1 a 5 phr de sales de imidazolio líquidas.

10 De modo ventajoso, en los materiales elastoméricos están igualmente presentes 1 a 20 phr de cargas con una estructura grafitica.

También es ventajoso que esté presente grafeno como carga con una estructura grafitica.

Según la invención, los materiales elastoméricos se emplean para materiales elastoméricos con permeabilidad a gases baja a muy baja.

Los materiales elastoméricos se emplean ventajosamente como revestimiento interno para neumáticos de vehículo.

15 Mediante la solución según la invención se pueden indicar por primera vez materiales elastoméricos que presentan una permeabilidad a gases claramente menor que otros materiales elastoméricos según el estado de la técnica. Esto se consigue esencialmente presentando los materiales elastoméricos, además de cauchos de butilo y/o halobutilo o mezclas de los mismos, 1 a 20 phr de al menos una sal de imidazolio líquida y 1 a 40 phr de al menos una carga con una estructura grafitica, en especial grafenos.

20 Un mezclado de cargas laminares en materiales elastoméricos reduce generalmente su permeabilidad a gases mediante una prolongación de la vía de transporte de moléculas de gas (tortuosidad) en la matriz de caucho. No obstante, en este caso es esencial que las plaquetas de carga tengan que estar muy convenientemente dispersadas en la matriz de caucho para una reducción de la permeabilidad a gases. Como es sabido, grafeno tiende a una fuerte aglomeración, de modo que su empleo en materiales elastoméricos tiene por consecuencia un ascenso
25 significativo de la permeabilidad a gases del material elastomérico.

Según la invención, mediante la adición y la presencia de al menos una sal de imidazolio líquida en el material elastomérico junto con la carga con una estructura grafitica se elimina este inconveniente y se consigue una dispersión buena a muy buena de las partículas de carga en el material elastomérico. De este modo se prolongan
30 claramente a su vez las vías de transporte o vías de difusión de moléculas gaseosas y, por consiguiente, se reduce adicionalmente la permeabilidad a gases.

En este caso, ha resultado esencial para la invención además que solo una adición de sales de imidazolio líquidas y las cargas en la cantidad indicada según la invención consiga la dispersión mejorada. Adiciones más reducidas o más elevadas de sales de imidazolio líquidas y cargas con estructura grafitica conducen de nuevo a aglomeraciones de las partículas de carga y a permeabilidad a gases incrementada. Las sales de imidazolio líquidas interaccionan
35 también con las superficies de partículas de carga y conducen de este modo a una modificación de superficies, lo que conduce a su vez a una compatibilización de la carga con el material elastomérico y a una dispersión de las partículas de carga claramente mejorada.

Mediante la solución según la invención se puede reducir claramente la permeabilidad a gases, a modo de ejemplo de neumáticos de vehículo, que presentan una capa de revestimiento interno a partir de los materiales elastoméricos
40 según la invención. Esto puede conducir también a que se pueda reducir el grosor de capa de esta capa de revestimiento interno y, por consiguiente, a que se pueda ahorrar material y peso.

A continuación se explica la invención más detalladamente en un ejemplo de realización.

Ejemplo 1

45 Se produjo una mezcla de caucho de composición según la tabla 1, mezclándose entre sí todos los componentes.

Tabla 1

Componente	phr
Caucho de bromobutilo (BIIR) (Lanxess Bromobutyl X2)	100
Óxido de magnesio (MgO)	0.5
Nanoplaquetas de grafeno (GnP) (XGScience xGnP-M-5)	15
Cloruro de 1-alil-3-metil-imidazolio (AMIC)	10
Sal de imidazolio líquida (FI)	
Ácido esteárico	1
Aceite de parafina	5
Azufre (S)	0.5
Óxido de cinc (ZnO)	3
Disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS)	1.5

5 Mediante investigaciones por medio de espectroscopía Raman, tras la vulcanización del material elastomérico se pudo identificar una interacción entre la sal de imidazolio líquida y la superficie de las nanoplaquetas de grafeno, en la que se pudo verificar un claro desplazamiento de la banda G en una mezcla de GnP-FI en comparación con GnP puro.

10 La tabla 2 muestra los resultados de una medida de permeación de gas (aparato de medida de permeabilidad a gases GDP-C, Brugger Feinmechanik GmbH, Múnich), que se llevaron a cabo en el material elastomérico según la tabla 1 sin grafeno ni sales de imidazolio líquidas (estado de la técnica), y con diferentes contenidos en grafeno (GnP) y sal de imidazolio líquida (FI).

Tabla 2

	Composición	Tasa de transmisión de gas (GTR) [cm ³ /m ² /día]
BIIR-0	Caucho de bromobutilo puro	22
BIIR-5GnP-5FI	Caucho de bromobutilo con 5 phr de GnP y 5 phr de FI	5,32
BIIR-20GnP-5FI	Caucho de bromobutilo con 20 phr de GnP y 5 phr de FI	3,88

15 Se pudo determinar que, mediante el empleo de sales de imidazolio líquidas, se pudo ocasionar una interacción con las superficies de grafeno, mediante lo cual se modifican las superficies de grafeno. Esto conduce a una compatibilización mejorada de grafeno con el elastómero y a una clara desaglomeración y dispersión mejorada de las partículas de grafeno. La dispersión mejorada de las partículas de grafeno conduce a una vía de difusión de moléculas de gas incrementada en gran medida en su permeación a través del material elastomérico.

REIVINDICACIONES

- 1.- Materiales elastoméricos que contienen cauchos de butilo y/o halobutilo o mezclas de los mismos, con 1 a 20 phr de al menos una sal de imidazolio líquida y con 1 a 40 phr de al menos una carga con una estructura graffítica.
- 5 2.- Materiales elastoméricos según la reivindicación 1, en los que están presentes a modo de sales de imidazolio líquidas butil-3-metil-imidazolio-bis-(trifluormetilsulfonil)-imididas, tales como 1-butil-3-metil-imidazolio-bis-(trifluormetilsulfonil-imidas).
- 3.- Materiales elastoméricos según la reivindicación 1, en los que están presentes 1 a 5 phr de sales de imidazolio líquidas.
- 10 4.- Materiales elastoméricos según la reivindicación 1, en los que están presentes 1 a 20 phr de cargas con una estructura graffítica.
- 5.- Materiales elastoméricos según la reivindicación 1, en los que está presente grafeno como carga con una estructura graffítica.
- 6.- Empleo de materiales elastómeros según la reivindicación 1 para materiales elastoméricos con permeabilidad a gases reducida a muy reducida.
- 15 7.- Empleo según la reivindicación 6 como revestimiento interno para neumáticos de vehículos.