

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 35719/RE-3046/78 Comb.

321496

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de preparación de composiciones polímeras reforzadas".

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en:
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, Missouri.
EE.UU. de A.

=====

La presente invención se relaciona con composiciones polímeras reforzadas y con procedimiento de preparación de las mismas. En ciertos aspectos, ésta invención se relaciona con composiciones polímeras rígidas que comprenden un polímero de metacrilato de

5.



alquilo y un medio reforzador, químicamente unido al polímero por un agente de acoplamiento, y con acrilatos sililalquílicos sustituidos, particularmente útiles como agentes de acoplamiento, y con un método de preparación de los mismos.

5.

Los términos "agente reforzador" y "medio reforzador" son aplicables a sustancias inorgánicas, que se describirán con detalle más adelante, químicamente unidas a un polímero a través de un acoplador. Esto es a diferen-

10.

cia de los materiales inorgánicos que sirven sólo de rellenos o diluentes para un sistema polímero y no se unen químicamente a la matriz polímera. Como el refuerzo producido por la práctica de esta invención se consigue por la unión química descrita más adelante aquí, los términos "com-

15.

posición polímera reforzada" y "polímero reforzado" se refieren a las composiciones que comprenden un polímero y un agente reforzador, en las que el agente reforzador está químicamente unido al polímero a través de un tercer componente denominado agente acoplador. Un agente acoplador es un

20.

compuesto que contiene 2 ó más grupos reactivos, uno de los cuales por lo menos es adecuado para su reacción con el polímero o monómero y uno por lo menos de los cuales es adecuado para su reacción con un agente reforzador. El término "granular" tal como se emplea subsiguientemente en ésta

25.

descripción, se refiere a partículas en las que las dimensiones mínima y máxima de una partícula individual no difieren en más de un factor de 5 aproximadamente. El término "acicular" se refiere a partículas que tienen una relación entre longitud y diámetro (l/d) de 5 a 15.

30.

Es bien sabido que las composiciones polímeras



5. pueden rellenarse con sustancias no polímeras; es decir materiales que no entran en el procedimiento de polimerización pueden mezclarse con la alimentación monómera o producto polímero a fin de formar un producto acabado un forme. Inicialmente, se emplearon varios rellenos en un material polímero para colorearlo, cambiar el coeficiente de dilatación, mejorar la resistencia a la abrasión, el módulo y solidez y diluir el polímero, disminuyendo así su coste. Fue, y sigue siendo, práctica comun
10. mezclar un relleno y un polímero de diversas maneras a fin de efectuar una unión mecánica entre los dos componentes. Un método ha consistido en mezclar minuciosamente un prepolímero y un relleno y completar subsiguientemente la polimerización del prepolímero, produciendo así una composición en la que el relleno se dispersa íntimamente por todo el producto acabado. Otro método ha consistido en someter el polímero sin curar y el relleno a una fuerza cortante en virtud de la cual el relleno se fuerza a algún tipo de unión mecánica con el polímero tras el curado. Se conocen también en el arte otros diversos métodos de realización de la unión mecánica entre relleno y polímero.
- 15.
- 20.

- El límite superior de relleno que puede emplearse en mezclas mecánicas con polímeros sin afectar adversamente a las propiedades físicas del producto, es bajo. Las resistencias tensil y flexiva, particularmente, descienden bruscamente a unas concentraciones relativamente bajas de relleno. Una excepción a ésta generalización ha sido el uso de material fibroso, especialmente partículas de vidrio fibroso, en composiciones po
- 25.
- 30.



limeras. La incorporación de vidrio fibroso en un polímero incrementa notablemente sus propiedades físicas, pero generalmente tal mejora no se ha conseguido mediante el uso de material granular ó en fibras cortas. La razón

5. de ésta disminución de solidez exhibida por los polímeros granularmente rellenos consiste en que un relleno desmenuzado en un polímero no es un componente comparable a una fibra en cuanto a características de distribución de las cargas. Normalmente, un relleno actúa concentrando las tensiones más bien que distribuyéndolas. Como resultado, la interfase polímero-relleno es el enlace débil en la estructura compuesta. Con un relleno fibroso, la serie de enlaces débiles a lo largo de la superficie fibrosa tiene por resultado una unión
10. razonablemente fuerte cuando se aplica tensión en una dirección paralela a la orientación de las fibras. Cuando se aplica una tensión transversal a un relleno fibroso longitudinalmente orientado ó cuando se aplica cualquier tensión a materiales desmenuzados rellenos, la
15. tensión no se distribuye bien y la composición es débil. Por consiguiente, un producto polímero relleno que contenga menos polímero por unidad de volumen del producto que un polímero sin relleno, posee ordinariamente unas propiedades físicas inferiores a las del polímero sin relleno, particularmente a unas concentraciones de relleno granular del 50 % aproximadamente, ó más.
- 20.
- 25.

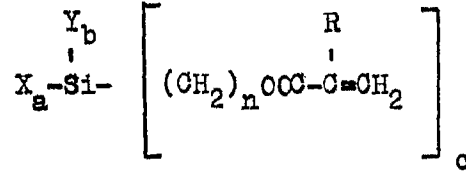
30. Se han creado diversos sistemas polímero-relleno granular por varias razones, tales como reducción del costo ó resistencia a la luz ultravioleta. Se ha descubierto ahora que mediante una adecuada combinación



- de un polímero metacrilato alquílico y material inorgánico granular, éste último no actúa ya como mero rellenedor, sino que de hecho funciona como agente reforzador. En esta invención, las propiedades físicas del polímero no disminuyen al incrementarse las proporciones de rellenedor granular, sino que más bien se mejoran notablemente con elevadas proporciones de agente reforzador.
- 5.
- El refuerzo de composiciones polímeras de metacrilato alquílico por medio de partículas granulares, a diferencia de partículas fibrosas, es una deseable característica puesto que una mezcla de monómero o prepolímero y material inorgánico granular es más fluida y por consiguiente más fácilmente vaciada ó moldeada que una mezcla que contenga una cantidad equivalente de un material fibroso.
- 10.
- Es un objeto de esta invención proporcionar composiciones polímeras reforzadas, de notables propiedades, hasta ahora no conseguidas por el arte anterior. Otro objeto es la provisión de un polímero de metacrilato alquílico reforzado por un medio reforzador, cuyo medio se une químicamente al polímero mediante un agente acoplador. Otro objeto es la provisión de un método de producción de un polímero de metacrilato alquílico reforzado, en el que el medio reforzador se une químicamente al polímero mediante un agente acoplador. Otro objeto es proporcionar un método de tratamiento de partículas inorgánicas de manera que puedan unirse luego químicamente a un polímero de metacrilato alquílico. Otro objeto es la provisión de objetos moldeados reforzados, de un polímero de metacrilato alquílico. Otro objeto es la provisión de un procedimiento de producción de objetos moldeados y reforzados, de polímero de metacrilato alquílico. Otros objetos, beneficios y ventajas resultarán evidentes con la lectura de la siguiente descripción detallada de la invención.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Las composiciones polímeras de esta invención comprenden un polímero de metacrilato alquílico reforzado con materiales inorgánicos químicamente unidos al polímero a través de un agente acoplador metacrilato silil alquílico sustituido, de fórmula I

5.



en la que R es hidrógeno ó alquilo, X es un grupo hidrolizable tal como halógeno, carboxilato alquílico, alcoxi-carbonilo ó un radical hidrocarbilo inferior, tal como un radical alcoxilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, Y es un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo, n es un número entero de 7 a 20 aproximadamente, a es un número de 1 a 3, b es un número entero de 0 á 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de a + b + c es igual a 4.

10.

15.

Los polímeros de metacrilato alquílico útiles en las composiciones de ésta invención incluyen homopolímeros de metacrilato alquílico, copolímeros y mezclas de homopolímeros y copolímeros. Adecuados monómeros incluyen al metacrilato metílico, metacrilato etílico, metacrilato n-propílico, metacrilato isopropílico y los metacrilatos butílicos isómeros. Los copolímeros preferidos se preparan mediante la copolimerización de metacrilato metílico con uno ó mas acrilatos alquílicos ó metacrilatos alquílicos por ejemplo acrilato etílico, acrilato propílico, 2-etilhexilacrilato, metacrilato butílico y metacrilato laurílico. Las estructuras reticulares polímeras, a diferencia de las estructuras generalmente lineales, se obtienen mediante el uso de copolímero de metacrilato alquílico con

20.

25.

30.

321496



- polimetacrilatos, tales como dimetacrilato de etileno-glicol, dimetacrilato de propileno-glicol, dimetacrilato de butileno-glicol, dimetacrilato de polietileno-glicol y trimetacrilato de trimetilolpropano. Así, el término polímero de metacrilato alquílico, tal como aquí se emplea, pretende abarcar homopolímeros de metacrilatos alquílicos y copolímeros de metacrilatos alquílicos de metacrilato alquílico con metacrilatos alquílicos y/o acrilatos alquílicos. Los polímeros de metacrilatos alquílicos abarcan también a los copolímeros de un metacrilato alquílico con otros monómeros copolimerizables con aquél, por ejemplo estireno, alfa-metil-estireno y otros estirenos sustituidos, tales como los estirenos metílicos de anillos sustituidos, bialilo, acribnitrilo, anhídrido maleico, metacrilato 2-hidroxi-alquílico y metacrilonitrilo.

- Los polímeros de metacrilatos alquílicos útiles en la preparación de éstas nuevas composiciones pueden ser lineales ó transversalmente enlazados. El enlace transversal proporciona cierta mejora en las propiedades físicas, particularmente en la temperatura de distorsión por calor, pero los polímeros lineales se incluyen también definitivamente dentro del ámbito de ésta invención. El grado máximo de enlace transversal tolerable en el polímero depende del uso a que se destine la composición acabada. Un incrementado enlace transversal produce composiciones de superior temperatura de distorsión por calor, pero una resistencia a los golpes, resistencia flexiva y módulo algo inferiores. Por consiguiente, el control del enlace transversal proporciona una variable que permite adaptar el po

- límero a la producción de una composición de las deseadas propiedades. Un grado adecuado de enlace transversal es el que proporcione a un polímero un peso molecular efectivo de 20.000 aproximadamente ó más, y preferiblemente de 30.000 ó más. Por consiguiente, un polímero de metacrilato alquílico lineal con un peso molecular de 20.000 aproximadamente ó más puede no necesitar su enlace transversal, en tanto que un polímero de peso molecular inferior, por ejemplo de 5.000 ó menos, sería mejor utilizado en la práctica de ésta invención si estuviese transversalmente enlazado. Adecuados agentes de enlace transversal son bien conocidos en el arte y pueden emplearse aquí de la manera convencional. El enlace transversal puede conseguirse a través del acoplador, por hidrólisis de grupos silanoles, para formar enlaces siloxanos, es decir -Si-O-Si- , y mediante el uso de monómeros polifuncionales tal como se describen anteriormente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los agentes reforzadores de la presente invención son materiales inorgánicos sustancialmente insolubles en agua, es decir de una solubilidad inferior a 0,15 gramo por litro. Tales materiales pueden seleccionarse de entre una variedad de minerales, principalmente metales, óxidos metálicos, sales metálicas tales como aluminatos metálicos y silicatos metálicos, otros materiales silíceos y mezclas de ellos.
- 20.
- 25.
- 30.

321496 

- su empleo en ésta invención será una que contenga una proporción mayor, es decir superior al 50 % en peso, de silicatos metálicos ó materiales silíceos. Los materiales dotados de tales características son preferidos debido a la facilidad con que pueden acoplarse al polímero. Sin embargo, pueden emplearse como componentes reforzadores otras sustancias tales como alúmina, que se acoplan a un polímero de metacrilato alquílico mediante el uso de superiores niveles de agentes acopladores, ya sea aisladamente ó preferiblemente combinadas con otros minerales que sean más susceptibles de acoplamiento y más preferiblemente combinados en proporciones menores, es decir en unos porcentajes inferiores al 50 % del material reforzador total. Un ejemplo de tal material útil como agente reforzador con el que puede mezclarse la alúmina, es el feldespato, un mineral cristalino ígneo que contiene aproximadamente un 67 % de SiO_2 , aproximadamente un 20 % de Al_2O_3 y aproximadamente un 13 % de óxidos metálicos alcalinos y metálicos alcalino-térreos. El feldespato es uno de los preferidos agentes reforzadores de ésta invención, siendo también útil una mezcla de feldespato y alúmina. Otros materiales particularmente preferidos como agentes reforzadores son los materiales provistos de una superficie alcalina, tales como wollastonita, que es un metasilicato cálcico, el amianto, tal como crisotilo, un silicato magnésico hidratado, la crocidolita y otros silicatos cálcico-magnésicos. Otros útiles agentes reforzadores incluyen el cuarzo y otras formas de sílice, tales como gel de sílice, vidrio molido, fibras de vidrio, cristobalita, etc.; metales tales como aluminio, estaño, plomo, magnesio,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

321496-5



- calcio, estroncio, bario, titanio, zirconio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc; óxidos metálicos tales como de aluminio, estaño, plomo, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zirconio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc; fosfatos, sulfuros y sulfatos metálicos pesados, en forma de gel; y minerales y sales minerales tales como espodúmeno, mullita, mica, montmorillonita, caclinita, bentonita, hectorita, beidellita, atapulgita, grafito, crisolita, granate, saponita y hercinita.

- El término "materiales inorgánicos" ó simplemente "inorgánicos" empleado en ésta descripción se refiere a materiales tales como los anteriormente ejemplificados. Particularmente preferidos son los materiales silíceos inorgánicos que tienen ó pueden adquirir una superficie alcalina tras su tratamiento con una base y que presentan una estructura cristalina tridimensional a diferencia de una configuración cristalina bidimensional ó plana. Estos materiales silíceos se caracterizan también por una naturaleza algo refractaria, con un punto de fusión superior a 800° C aproximadamente, una dureza Moh de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro. Ejemplos de materiales silíceos preferidos incluyen a minerales tales como feldespato, cuarzo, wollastonita, mullita, caclinita, crisolita, cristobalita, crocidolita, silicato aluminico fibroso de fórmula SiO_5Al_2 , espodúmeno y granate. Estos minerales son especialmente deseables para su empleo en composiciones de metacrilatos polialquílicos reforzadas, por una serie de razones. Por ejemplo, proporcionan una composición dotada de una

321496



superior resistencia a la abrasión, resistencia flexiva y módulo también superiores, resistencia tensil y módulo, resistencia a los golpes, resistencia a la distorsión por calor y resistencia a la dilatación térmica, superiores a las de los rellenos de arcilla convencionales y pigmentos inorgánicos, tales como blanco. Además, proporcionan unos superiores niveles de carga respecto a los conseguidos con fibras de vidrio, consideración económica de importancia. Además, estas suspensiones monómeras altamente cargadas pueden vaciarse directamente en una forma polimerizada final, eliminándose así diversas operaciones de elaboración necesarias con las composiciones reforzadas con fibra de vidrio.

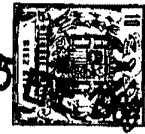
La cantidad de agente reforzador a emplear en la preparación de la composición polimera puede variar dentro de una amplia gama, estando limitado el contenido máximo principalmente por la capacidad del polimero para unir el medio reforzador en una masa coherente. Las técnicas más adelante descritas nos han permitido preparar composiciones poliméricas que contienen hasta un 85 ó 90 % en peso de agente reforzador.

El valor inferior de concentración de agente reforzador es limitado solo en la medida que sea necesaria para que haya suficiente material inorgánico para efectuar una mejora en las propiedades físicas de la composición polimera. Por consiguiente, pueden emplearse concentraciones en material inorgánico tan bajas como del 25 % en peso ó inferiores, particularmente si la composición acabada ha sido extrusionada en forma de filamento. Un límite inferior preferible para el agente reforzador mineral, especialmente en



- el caso de composiciones moldeadas, es del 30 % en peso de las composiciones totales y más preferiblemente del 40% en peso. Unos valores adecuados para la concentración de agente reforzador en la composición acabada oscilan entre
5. el 25 y el 90 % en peso aproximadamente, preferiblemente del 40 al 90 % y más preferiblemente del 50 al 90 % aproximadamente. Los objetos que no han de realaborarse subsiguientemente, pueden prepararse con superiores niveles de reforzamiento.
10. La forma y tamaño de partícula del agente reforzador afectan a las propiedades físicas de una composición acabada. En un aspecto preferido de ésta invención, el agente reforzador se mezcla con un monómero ó prepolímero y subsiguientemente se vacía en un molde donde el polímero es
15. formado y curado. En tal método, la viscosidad de la suspensión de monómero ó prepolímero-material inorgánico constituye una limitación sobre la cantidad máxima de agente reforzador que puede emplearse; es decir una concentración demasiado elevada en material inorgánico produce mezclas de
20. demasiado viscosas para vaciarse en moldes. Esta limitación sobre la concentración en material inorgánico impuesta por la viscosidad depende parcialmente de la forma del material inorgánico particular. Por ejemplo, unas partículas esféricas no incrementan la viscosidad de la mezcla monómera
25. tanto como los materiales fibrosos. Ajustando el tamaño de partículas de un reforzador y controlando así la viscosidad de la mezcla monómera, es posible preparar composiciones polímeras vaciables ó moldeables perfeccionadas, conteniendo una cantidad muy grande de agente reforzador.
30. Otro factor que tiene efecto sobre el límite su-

321496



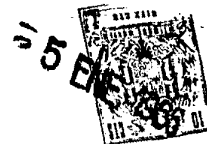
- perior de concentración inorgánica es la distribución de tamaños de partículas del material inorgánico. Una amplia distribución de tamaños de partículas proporciona una composición provista de una pequeña cantidad de vacíos ó espacios entre las partículas, requiriendo así menos polímero para rellenar éstos espacios y unir las partículas - entre sí. Una adecuada combinación de las dos variables de distribución de formas y tamaños de partículas permite preparar composiciones muy reforzadas conteniendo una proporción mayor de agente reforzador.
- 5.
- 10.

- La distribución del tamaño de partícula es una variable que tiene efecto sobre el grado posible de carga de material inorgánico. Generalmente, las partículas que pasan a través de una criba de 60 mallas son suficientemente pequeñas para emplearse en las composiciones de ésta invención. Pueden emplearse partículas tan grandes como de 1.000 micras (18 mallas) con éxito igual ó casi igual, habiéndose empleado satisfactoriamente partículas tan pequeñas como de 0,5 micra, pudiéndose utilizar también partículas del orden de 200 a 400 milimicras. Más descriptivo de unas partículas adecuadas que los límites sobre el tamaño de las mismas, es una especificación de la distribución de tamaños de las mismas. Una adecuada y amplia distribución de tamaños de partículas es como sigue:
- 15.
- 20.

- 25.
- 100 % - 250 micras ó menos (60 mallas).
 - 90 % - 149 micras ó menos (100 mallas).
 - 50 % - 44 micras ó menos (325 mallas).
 - 10 % - 5 micras ó menos.

- Una distribución más estrecha, también adecuada para su empleo en ésta invención, es:
- 30.

321496



- 100 % - 62 micras ó menos (230 mallas).
- 90 % - 44 micras ó menos (325 mallas).
- 50 % - 11 micras ó menos.
- 10 % - 8 micras ó menos.

5. Una mezcla relativamente basta, útil en ésta invención, tiene la siguiente distribución de tamaños de partículas:

- 100 % - 250 micras ó menos (60 mallas).
- 90 % - 149 micras ó menos (100 mallas).
- 50 % - 105 micras ó menos (140 mallas).
- 10 % - 44 micras ó menos (325 mallas).

Una mezcla adecuada, finamente dividida, presenta la siguiente distribución de tamaños de partículas:

- 100 % - 44 micras ó menos (325 mallas).
- 90 % - 10 micras ó menos
- 50 % - 2 micras ó menos
- 10 % - 0,5 micra ó menos.

Estas cifras relativas a la distribución de tamaños de partícula no deberán considerarse como limitativas, puesto que unos valores de distribución más amplios ó más estrechos resultarán también útiles, así como composiciones más bastas ó mas finas. Más bién, éstas cifras pretenden ser ilustraciones representativas de composiciones inorgánicas adecuadas para su empleo en la preparación de las composiciones polímeras reforzadas. Como ejemplo de la variedad de tamaños de partículas que pueden emplearse en las composiciones polímeras reforzadas de ésta invención, pueden incorporarse agregados grandes de una pulgada ó más de diámetro en la matriz polímera, para la obtención de efectos especiales. Ejemplos incluyen al vidrio

321496

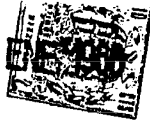


molido, gránulos para construcción de tejados, virutas de cuarzo, etc.

5. Los agentes reforzadores cumplen una doble función en las composiciones de acabado. Dependiendo del material seleccionado, pueden servir de adición económica al polímero, disminuyendo así el costo del producto final. En segundo lugar, y lo que es más importante, éstos materiales inorgánicos, cuando se unen al polímero a través de un agente acoplador, producen composiciones de propiedades físicas muy superiores a las de polímeros sin reforzar, permitiendo así su empleo en aplicaciones hasta ahora inadecuadas para los polímeros sin reforzar.

10. Para conseguir los beneficios de ésta invención, concretamente la producción de composiciones polímeras fácilmente vaciables ó moldeables y muy reforzadas, además de unos costos inferiores partiendo de superiores cargas de agentes reforzadores, es necesario que el agente reforzador sea de forma sustancialmente granular en lugar de fibroso. Sin embargo, puede incorporarse una pequeña cantidad de material fibroso en un sistema polímero si la cantidad de material granular ó acidular se reduce en alguna medida proporcionalmente mayor. Como variante, si no se requiere una capacidad de vaciado, pueden incluirse mayores cantidades de material fibroso en la composición, reforzando así al producto final en un grado mayor aún.

15. El agente reforzador fibroso más comúnmente empleado está constituido por partículas de vidrio fibroso. Estas fibras se incorporan muy fácilmente en la composición polímera cuando se cortan en hebras de 2,5 mm 76,20

321496⁵ 

- mm aproximadamente de longitud y se añaden luego a una mezcla de prepolímero-acoplador en forma de partículas disgregadas ó formando una esterilla sobre la que se vacía el prepolímero antes de la polimerización. Estos métodos de incorporación de fibras de vidrio son conocidos en el arte y se mencionan aquí para demostrar que los polímeros granularmente reforzados de ésta invención pueden reforzarse adicionalmente mediante incorporación de materiales fibrosos de acuerdo con técnicas conocidas en el arte ó según el procedimiento aquí descrito, como aplicable a agentes reeorzadores granulares.
- 5.
- 10.

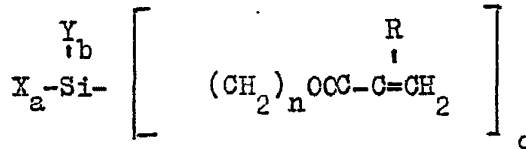
- Después de seleccionarse la óptima distribución de tamaños de partículas del agente reforzador para un particular sistema polímero, puede comprenderse la posibilidad de alcanzar un límite superior de agente reforzador, en cuyo punto la composición se torna demasiado viscosa para vaciarse en un molde. La viscosidad de las suspensiones de monómero y material inorgánico puede reducirse mediante el uso de surfactantes. Una viscosidad disminuida permite la formación de un acabado más fino y más suave en el producto final. Ocasionalmente, una composición acabada, con un elevado contenido en agente reforzador, por ejemplo superior al 70 %, puede tener una textura granular ó basta, pudiendo contener incluso vacíos ó espacios abiertos, debido a la incapacidad de la mezcla viscosa para fluir conjuntamente por completo antes de la polimerización. La adición de un agente de acción superficial elimina éste problema y produce un acabado liso y atractivo en composiciones muy reforzadas. Si un acabado liso no constituye una característica necesaria para cier
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321496



- tas aplicaciones, entonces una disminución en la viscosidad permite la incorporación de mayores cantidades de agentes reforzadores en la alimentación monómera. Pueden emplearse agentes de acción superficial aniónicos, catiónicos ó no iónicos para reducir la viscosidad de la suspensión. Se han empleado satisfactoriamente materiales tales como estearato de cinc, haluros trimetilamónicos de cadena alquílica larga, así como condensados óxidos alquilénicos de compuestos de cadena carbónica larga.
- 5.
10. Un material esencial en la preparación de las composiciones polímeras reforzadas es el agente acoplador que une químicamente el material inorgánico al polímero. Un agente acoplador puede caracterizarse por sus grupos funcionales, en los que uno de éstos sea capaz de reacción con el monómero durante la polimerización y por lo menos un grupo sea capaz de reacción con el agente reforzador.
15. La copendiente solicitud de Patente N^o , depositada por R.J. McMenimie en la misma fecha que la presente descripción, expone agentes de acoplamiento de metacrilatos alilalquílicos sustituidos, en los que el grupo alquílico tiene hasta 6 átomos de carbono. La presente invención se basa en el descubrimiento de la posibilidad de preparar incluso polímeros de metacrilatos reforzados más fuertes mediante el uso de agentes acopladores provistos
20. de un puente alquilénico más largo entre los grupos reactivos con el monómero y con el material inorgánico. Preferidos para su empleo con polímeros de metacrilatos alquílicos, debido a sus capacidades de acoplamiento claramente superiores, son los compuestos de fórmula I
- 25.

321496



- en la que R es hidrógeno ó alquilo, X es un grupo hidrolizable tal como halógeno, carboxilato alquílico, alcoxi carbonilo ó un radical hidrocarbóxilo inferior, por ejemplo un radical alcoxilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, Y es un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo, n es un número entero de 7 a 20 aproximadamente, a es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de a+b+c es igual a 4. Particularmente preferidos son los agentes acopladores de la anterior fórmula en los que el número entero a es 1, b es 0, c es 3, n es 11 aproximadamente y X es un radical metoxilo ó etoxilo.
- 5.
 - 10.
 15. El material inorgánico y el acoplador se unen poniéndolos en contacto en presencia ó ausencia de agua, alcohol, dioxano, etc. Presumiblemente, el grupo X hidrolizable del acoplador reacciona con los átomos de hidrógeno de grupos hidroxilos anexos ligados a la superficie de materiales inorgánicos que tengan una superficie alcalina. Teóricamente, estos grupos hidroxilos se encuentran presentes en la superficie de muchas sustancias metálicas y silíceas, ó pueden depositarse sobre su superficie, proporcionando así un lugar disponible para su reacción con un grupo silano hidrolizable. Esta teoría de la disponibilidad de grupos hidroxilos de una superficie inorgánica puede explicar el motivo de que muchos minerales que contienen silicio son preferidos agentes reforzadores, puesto que la reacción de los grupos silanos hidrolizables del acoplador con los grupos silanos, es decir $-\text{Si}-\text{OH}$, del
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- agente reforzador produce el enlace siloxano, -Si-O-Si- , muy estable. Independientemente de toda explicación teórica adelantada aquí, a la que no pretendo limitarme, el grupo silano se fija al material inorgánico mediante contacto
5. de los dos componentes. Esta composición es subsiguientemente secada. Se obtiene así una unión química entre el material inorgánico y el acoplador. Esta reacción de material inorgánico y acoplador puede efectuarse separadamente y añadirse luego el producto de adición seco del ma
10. terial inorgánico y acoplador al monómero ó bien puede efectuarse la reacción en presencia del monómero y secarse toda la mezcla para separar los productos de reacción volátiles. Preferiblemente, se aplicará calor a una mezcla de acoplador y material inorgánico para incrementar el grado
15. de la unión.
- Se requiere un grupo funcional reactivo en el agente acoplador para unir el polímero y el material inorgánico entre sí por medio del agente acoplador. Un ma
20. terial etilénicamente insaturado puede participar en la polimerización del metacrilato alquílico para conseguir la unión química. Particularmente preferidos son los agentes acopladores que contienen un grupo metacriloxilo fijado al átomo de silicio a través de un grupo alquilénico, en el que éste último tiene de 7 a 20 átomos de carbono
25. aproximadamente. El puente alquilénico entre los dos grupos funcionales del acoplador es preferiblemente de 11 a 12 por lo menos. Esto se debe a que un radical alquilénico de cadena larga en un acoplador no solo estabiliza a éste último, sino que además funciona como dispersante y
30. reductor de la viscosidad en una suspensión de monómero y

321496

5



material inorgánico. Estas propiedades de un acoplador pueden utilizarse para producir metacrilatos polialquílicos reforzados con superiores cargas de agente reforzador y perfeccionadas propiedades mecánicas.

5. El grupo X del acoplador puede ser cualquier grupo hidrolizable que reaccione con grupos hidroxilos. Son preferibles los radicales alcoxilos inferiores, siendo aceptables los grupos tales como halógeno, hidroxilo, carboxilato alquílico y radicales alcoxycarbonilos.
10. El grupo Y del acoplador puede ser cualquier grupo hidrocarbilo; la función del grupo Y puede consistir en modificar el grado de unión entre polímero y material inorgánico, regular la viscosidad de la suspensión monómera ó bien puede no precisar la realización de ninguna función en absoluto en la composición polímera. Su presencia puede deberse a la necesidad ó conveniencia de usar un reactivo silano sustituido con hidrocarbilo en la síntesis de un acoplador silano. Adecuados acopladores incluyen al metacrilato de 8-trietoxisililooctilo, acrilato de 10-triclorometilsilildecilo, etacrilato de 11-trimetoxisililundécilo, metacrilato de 16-trifenoxisililhexadécilo y metacrilato de 18-trimetoxisililooctadécilo.
20. La cantidad de acoplador con que se trata el agente reforzador es relativamente pequeña. Tan solo un gramo de agente acoplador por 1.000 gramos de agente reforzador, produce una composición polímera de propiedades físicas superiores a las de una composición polímera que contenga un relleno sin tratar. Generalmente, unas cantidades de acoplador del orden de 2,0 a 20,0 gramos por
25. 1.000 gramos de agente reforzador han resultado ser muy
- 30.

321496



satisfactorias, si bien pueden emplearse igualmente cantidades superiores a las indicadas.

- Los sistemas catalizadores preferidos para la preparación de las composiciones polímeras reforzadas se obtienen mediante la rápida descomposición catalítica de compuestos peroxigenados. Todo material que active a un material liberador de radicales libres dentro de un tiempo comparativamente corto, puede emplearse. Por ejemplo, puede utilizarse un trihidrocarbilo de boro, BR_3 , para activar a un compuesto peroxigenado a fin de producir útiles composiciones polímeras. La actividad del componente BR_3 se modifica mediante el efecto complejador de un compuesto amino, así como mediante la adecuada selección de los radicales R en el BR_3 .
5. Como catalizadores para inducir la reacción de polimerización, pueden emplearse todos los compuestos que generen radicales libres bajo las condiciones de la reacción, aunque son preferidos los compuestos peroxilos. Clases específicas de compuestos que pueden emplearse incluyen a los peróxidos, tales como el peróxido di-acetílico, peróxido acetil-benzoílico, peróxido dipropionílico, peróxido di-lauroílico, peróxido benzoílico, peróxido 2,4-diclorobenzoílico, peróxido dimetílico, peróxido dietílico, peróxido dipropílico, peróxido tetralínico, peróxido ciclohexánico, peróxido acetónico; hidroperóxidos tales como el hidroperóxido ciclohexílico, hidroperóxido cuménico, hidroperóxido t-butílico, hidroperóxido metil-ciclohexílico, derivados de la hidrazina, tales como el hidrocloruro de hidrazina, sulfato de hidrazina, dibenzoilhidrazina, diacetilhidrazina, yoduro trimetilhidrazínico; óxidos aminos
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321496

- 5



- tales como el óxido de piridina, óxido de trimetilamina, óxido de dimetilaniлина; perosulfatos, perboratos y percarbonatos metálicos alcalinos y amónicos; compuestos que contengan el grupo $>C=N-$ y derivados de cetaldonas, es
5. decir una cetona ó aldehído, tal como las azinas (que contengan el grupo $>C=N=N=C<$), por ejemplo benzalazina, eptaldázina y difenilcetazina; oximas (que contengan el grupo $>C=NOH$), tales como oxima de d-alcanfor, oxima acetonónica, dioxina alfa-bencílica, butiraldoxina, alfa-benzoin-oxina, dimetilglioixima; hidrazonas (que contengan el grupo $>C=N-N<$), tales como fenil hidrazona benzaldehídica, fenil hidrazonas de ciclohexanona, ciclopentanona, acetofenona, metona, alcanfor y benzofenona; semicarbazonas, (que contengan el grupo $>C=N-NKCCNH_2$), tales como
10. semicarbazonas de acetona, metil-etil-cetona, dietil-cetona-biacetilo, ciclopentanona, ciclohexanona, acetofenona, propiofenona, alcanfor y benzofenona; bases de Schiff (que contengan el grupo $>C=N$), tales como benzalanilina, benzal-p-toluidina, benzal-o-toluidina, derivados benzaldehídos de metilamina, etilamina y eptilamina, anilos y
15. compuestos análogos de otras aminas, tales como anilo acetaldehídico, anilo isobutiraldehídico, anilo eptaldehídico, etc.; oxígeno y productos de reacción de materiales organometálicos tales como alquilos de cadmio, alquilos de cinc, plomo tetraéfilico, alquilos alumínicos, etc.,
20. con oxígeno.
- 25.

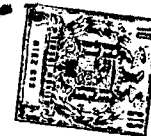
Estos catalizadores se usan generalmente en cantidades comprendidas entre el 0,001 y el 0,5 % en peso, basado en el total de los reactivos. Aunque no es

30. generalmente necesario para conseguir unos niveles ex-



tremadamente elevados de reacción ó para otros fines especiales, pueden añadirse cantidades mayores aún de catalizadores; por ejemplo, pueden emplearse cantidades que lleguen hasta el 1 % ó incluso el 5 % como límite superior.

5. Los compuestos que pueden emplearse como activadores incluyen los hidruros de boro (boranos) y boranos sustituidos tales como borano, diborano, triborano, tetra borano, trimetilborano, trietilborano, tripropilborano, trietilborano, trioctilborano, tridecilborano, tri-tridecilborano, triciclohexilborano, trifetilborano, tribencilborano, trifenetilborano, tri-monometilbencilborano y trietilborano. Nosotros preferimos emplear un trialkilborano de Fórmula BR_3 , en la que R es un grupo alquílico de 1 a 14 átomos de carbono aproximadamente.
- 10.
15. Los compuestos de boro pueden complejarse con un agente complejador básico que tenga una constante de ionización de 10^{-5} a 10^{-11} aproximadamente y preferiblemente de 10^{-7} a 10^{-10} . Particularmente preferidos son los compuestos aminos que tienen una constante de ionización comprendida entre 10^{-7} y 10^{-10} , siendo un ejemplo notable la piridina. Otras aminas adecuadas que pueden emplearse incluyen la metilamina, di-metilamina, trimetilamina, dimetilbutilamina, n-octilamina, las picolinas, anilina, dimetil-anilina, las toluidinas, trietilenodiamina y mezclas
20. de varias aminas diferentes. La relación molar entre amina y compuesto de boro es del orden de 0,1:2 a 10:1 aproximadamente y preferiblemente de 5:1 a 2:1.
25. El preferido sistema catalizador un agente complejador de trialkilborano con compuesto peroxigenado, permite una rápida reacción de polimerización a una elevada conversión, sin los riesgos de una reacción de tipo incon-
- 30.



5. trolado. Aunque nosotros preferimos emplear una amina como agente complejador para el trialkuilborano, pueden emplearse también otros compuestos para éste fin, tales como tetrahidrofurano y trifenilfosfina. Para ciertas aplicaciones, puede emplearse oxígeno ó aire en lugar del compuesto peroxigenado.

10. Pueden utilizarse también otros sistemas catalizadores en la preparación de las composiciones reforzadas, aunque su uso requiere generalmente una superior temperatura de polimerización y/o unos tiempos mayores. Estos sistemas incluyen a la dimetilnilina/peróxido de benzilo, N,N-dimetil-p-toluidina/peróxido de benzilo y naftenato de cobalto/dimetilnilina/peróxido de metileticetona.

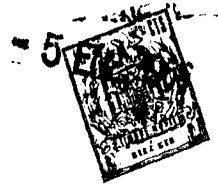
15. Las composiciones polímeras reforzadas de ésta invención pueden prepararse mediante una técnica de vaciado rápido. Por éste procedimiento, se carga una mezcla fluida que contenga monómero, agente reforzador, agente acoplador y catalizador en un molde y se retira un producto sólido configurado del molde al cabo de escaso tiempo. El sistema es adaptable a una rápida polimerización controlada para producir formas complejas a temperaturas y presiones moderadas. Otras técnicas de tratamiento aplicables a las composiciones reforzadas de ésta invención incluyen el moldeo por compresión, el moldeo por transferencia, el moldeo por inyección y el vaciado rotatorio y centrífugo.

20. En sus aspectos más amplios, el procedimiento de la presente invención comprende la reacción de un agente acoplador silano anteriormente descrito con detalle, con un material inorgánico para formar un producto de adición de material inorgánico-acoplador, y posteriormente la rea-

25.

30.

321496



- lización de una polimerización de un metacrilato alquílico en presencia de dicho producto de adición, para preparar un polímero metacrilato químicamente unido al material inorgánico a través del acoplador. El acoplador puede reaccionarse previamente con el material inorgánico antes de la adición del monómero metacrilato (como se describe ampliamente en la mayoría de los ejemplos subsiguientes), o bien puede reaccionarse con el material inorgánico usando el metacrilato alquílico como disolvente de la dispersión. Se facilita la reacción sustancial entre acoplador y material inorgánico mediante aplicación de calor del orden de 40 a 150° C. Cuando se emplea el monómero de metacrilato alquílico como agente dispersante, una técnica satisfactoria para conseguir una buena reacción entre acoplador y material inorgánico comprende la adición del acoplador al monómero, la adición del material inorgánico a la mezcla, la agitación minuciosa y el calentamiento a 100° C, enfriamiento de la resultante suspensión a 25° C, adición de catalizador y vaciado en un molde.
- Las desusadas propiedades de las composiciones polímeras reforzadas sugerirán muchos usos de éstos materiales a los expertos en el arte. Como puede obtenerse una superficie dura y lisa con una simple técnica de vaciado, pueden prepararse tapas de mesas y mostradores, así como tapas para mesas de billar, e igualmente coberturas para suelos y paredes. Las suspensiones de la polimerización pueden emplearse para preparar vaciados rotatorios a fin de obtener formas complicadas, y para vaciados centrífugos de tuberías y revestimientos para las mismas. Puede prepararse un polvo moldeable a partir de piezas fundidas sin
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



enlazarse transversalmente, ó polvo de sinterización a partir de materiales transversalmente enlazados.

A fin de ilustrar algunos de los diversos aspectos y ventajas de la invención, se ofrecen unos ejemplos representativos. Se comprenderá, naturalmente, la posibilidad de introducir variaciones en los reactivos y en las condiciones de los ejemplos, sin apartarse de la invención.

EJEMPLC 1 =

5. Se cargó un reactor de vidrio provisto de dispositivo agitador mecánico, con 335,0 gramos de metacrilato metílico y 6,7 gramos de peróxido de benzilo. A estos reactivos se añadieron gradualmente y con minucioso mezclado 784 gramos (una fracción volumétrica de 0,43) de wollastonita tratada con acoplador. El mineral desmenuzado, 2,000 gramos, había sido tratado con una solución bencénica de 5,0 gramos de metacrilato de 11-trimetoxisililundecilo, se evaporó el benceno y se trató el mineral en un molino de bolas durante 15 minutos, secándose luego en un horno a 210° C durante una hora.
10. En ésta operación, el mineral representaba un 70 % en peso de la carga. La suspensión viscosa fué transferida a un molde de 2 placas metálicas pulimentadas, separadas por una arandela de caucho de 1/4 de pulgada precalentado a 65° C. La exotermia de la polimerización alcanzó los 77° C después de que la polimerización hubo progresado durante 2 horas. El molde se mantuvo a 65° C durante 20 horas antes de retirarse la composición. Se cortaron muestras de ésta composición polímera reforzada y se evaluaron en cuanto a sus propiedades físicas tal como se indica en la tabla I.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. El agente acoplador empleado en esta operación, metacrilato 11-trimetoxililundecílico, puede prepararse mediante la adición, catalizada con ácido cloroplatínico, de undecencato de metacriloxilo a triclorsilano, seguido de tratamiento con metanol para convertir los tres átomos de halógeno en tres radicales trimetóxidos.

EJEMPLO 2 -

10. El agente acoplador empleado en la preparación de la composición polímera reforzada de esta operación, metacrilato 11-trimetoxisililundecilo, se preparó mediante la esterificación de alcohol trimetoxisililundecilo con ácido metacrílico. Para preparar la unión entre mineral desmenuzado y agente acoplador, se trataron 2.000 gramos de wollastonita con 1300 ml de tolueno que contenían 5,0
15. gramos del citado agente acoplador y se molió con bolas la suspensión durante 15 minutos. Luego se transfirió la suspensión a una bandeja abierta situada en una campana de aire forzado para evaporar el tolueno. El material fué finalmente secado en un horno a 210°C durante una hora.

20. Se cargó un reactor de vidrio con 335,0 gramos de metacrilato metílico, 6,7 gramos de peróxido de benzoino y 914 gramos de wollastonita ^{la} tratada. Para esta operación el peso de mineral era equivalente al 72,8 % de la carga total ó una fracción volumétrica de 0,466. Los reactivos fueron minuciosamente mezclados y vertidos luego en
25. un molde simple de 2 placas pulimentadas separadas por una arandela de caucho, cuyo molde se precalentó a 65°C y se mantuvo la composición a dicha temperatura durante 20 horas. La exotermia de la polimerización se produjo unas 2 horas
30. después de la transferencia al molde y alcanzó los 75°C.



Después de 20 horas en el molde, la composición se enfrió y retiró del molde, cortándose luego en secciones menores para la evaluación de propiedades físicas (tabla II).

EJEMPLO 3 -

- 5. La eficacia del agente acoplador metacrilato de 11-trimetoxisililundecilo en la preparación de composiciones reforzadas se ilustra en la siguiente tabla, en la que se indican la resistencia flexiva y la resistencia a los golpes. La composición reforzada A se prepara exactamente como las Composiciones 1 y 2, con la excepción de emplearse como acoplador el metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo. El porcentaje en peso del mineral fué del 65%.
- 10. Las mediciones sobre resistencia flexiva se efectuaron de acuerdo con ASTM D-790 y las resistencias a los golpes se midieron según ASTM D-256, Métodos C/A.
- 15.

TABLA I

	Resistencia flexiva Kgs/cm ²	Resistencia a los golpes con muesca Kgs (m /cm)
Composición reforzada A.	1,097	1,66 / . 83,8
Composición reforzada del Ejemplo 1.	836,3	1,1 / . 80,2
Composición reforzada del Ejemplo 2.	1,202	1,3 / . 83,8

EJEMPLO 4 -

- 25. A 780 gramos de feldespatos se añaden 2,2 g de acrilato de 18-triclorosililooctadecilo y un litro de dioxano. Después de un minucioso mezclado, se separa el dioxano por evaporación y se seca el mineral tratado durante una hora a 150°C. El feldespatos tratado se añade luego a 220 gramos de metacrilato etílico. A esta suspensión se
- 30. añaden 4,7 gramos de hidróperóxido de cumeno, seguidos de



- 12,5 ml de una solución de un complejo de trietilborano/
piridina disuelto en un producto de condensación de nonil
fenol-óxido etilénico. La anterior solución catalizadora
complejada se prepara añadiendo 115,14 ml de piridina a
5. una solución de 140,6 gramos de trietilborano en 341,8 ml
del condensado de nonilfenol-óxido etilénico (Tergitol
NP-27). Después de un mezclado de 30 segundos del monóme
ro, mineral y catalizador, se vierte la suspensión en un
molde laminar de 1/4 de pulgada de grosor, que se preca-
lienta a 60°C. Después de producirse una exotermia de
10. polimerización unos 20 minutos después del vaciado, se de
ja enfriar de nuevo el molde a 60°C y se mantiene a esta
temperatura durante 12 horas. Tras la retirada de la mues
tra del molde, se obtiene una lámina lisa y brillante li
bre de burbujas y vacíos. Las propiedades mecánicas son
excelentes en esta composición, que contiene un 78 % en
15. peso de agente reforzador. Una composición similar, pre
parada como se describe anteriormente, a excepción del uso
de acrilato de 3-trimetoxisililpropilo en lugar del meta
crilato de octadecilo, tiene una resistencia flexiva y un
módulo inferiores a los de la muestra anterior.

Esta invención se relaciona también con acrila
tos sililalquílicos sustituidos, como nuevas composiciones
de materia, y con un nuevo procedimiento para preparar los

25. compuestos que seguidamente se exponen. Debe entenderse
que los términos "acrilato" y "acrílico" se emplean genéri
camente para incluir tanto los acrilatos sin sustituir co
mo los metaacrilatos, etacrilatos y similares.

Entre los expertos en el arte de la producción

30. de plásticos reforzados con fibras, el uso de ciertos si-

321496



lanos para tratar fibras de vidrio es bien conocido.

Los cultivadores de este arte han tratado durante varios años haces de fibras de vidrio órgano-alcoxi-silanos y órgano-halosilanos para reducir la tendencia de las fibras

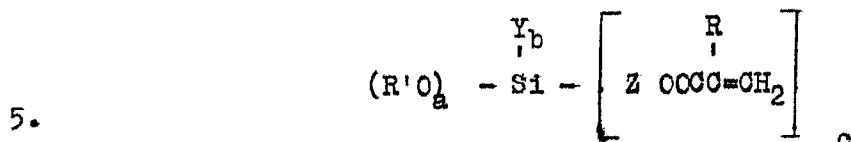
- 5. a unirse y adherirse entre sí durante las operaciones de moldeo de polímeros. En años recientes, se ha descubierto que el uso de específicos organo-silanos con específicos sistemas polímeros tiene por resultado una perfeccionada adherencia de las fibras de vidrio a la matriz polímera.
- 10. Por ejemplo, el 3-aminopropiltriethoxisilano, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, además de funcionar como aglutinante para las fibras de vidrio, mejora también la adherencia de las fibras a ciertos sistemas resinosos, tales como poliamidas y poliepóxidos. Otros compuestos, tales como el tri
- 15. clorosilano, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$, y el metacrilatopropiltrimetoxisilano, $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{O} \\ | & || \\ & \text{O} \end{matrix} - \text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, cuando se emplean para tratar fibras de vidrio, mejoran la adherencia de las fibras a matrices polímeras, tales como los poliésteres y
- 20. metacrilatos polialquílicos.

Más recientemente, como se describe en la copendiente solicitud de patente nº 423.862, depositada el 6 de enero de 1965, se ha descubierto que los metacrilatos polialquílicos pueden reforzarse con fibras de vidrio y otros

- 25. materiales inorgánicos que han sido tratados con silanos sustituidos con alquilos inferiores acrilatos. En partes anteriores de esta solicitud se describen otros silanos sustituidos que funcionan mejor aún como agentes acopladores entre metacrilatos polialquílicos y materiales inorgánicos.
- 30.



Los compuestos según este aspecto de la presente invención están representados en la fórmula.



- en la que R' es hidrógeno, hidrocarbilo o carbonilo alquílico, R es hidrógeno o alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono, Y es hidrocarbilo, Z es un grupo alquilénico que tiene de 7 a 20 átomos de carbono aproximadamente,
10. a es un número entero de 1 a 3 b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de a + b + c es igual a 4. El grupo R es preferiblemente hidrógeno o metilo, aunque también puede emplearse etilo. El grupo R'O del compuesto ha de ser un grupo hidrolizable que
15. reacciones con grupos hidroxilos. Por ésta razón, el grupo R' se limita a 8 átomos de carbono. Son preferidos los grupos alquílicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente; son aceptables los grupos tales como hidrógeno, alquil-carbonilo y radicales hidrocarbilos distintos a los grupos alquílicos, tales como los grupos fenílicos.
20. El grupo Y del compuesto puede ser cualquier grupo hidrocarbilo tal como alquilo, alquenilo, alquinilo, fenilo, tolilo, bencilo o naftilo. Son preferidos los grupos alquilos inferiores tales como metilo y etilo. Un grupo hidrocarbilo es todo grupo hidrocarburo monovalente. El grupo Z puede ser cualquier radical alquilénico recto ó ramificado que tenga de 7 a 20 átomos de carbono aproximadamente, siendo preferiblemente un radical sin ramificar que tenga de 11 a 18 átomos de carbono aproximadamente.
25. Los números enteros a, b y c pueden variar como se des
- 30.



NOV 2 1966

cribe anteriormente; los valores preferidos para los tres números enteros son 3, 0 y 1, respectivamente. Silanos particularmente preferidos son los metacrilatos trialcóxidos alquílicos de fórmula:



en la que A es un grupo metoxilo ó etoxilo y Z' es un grupo alquilénico de cadena recta de 11 a 18 átomos de carbono aproximadamente.

10.

Ejemplos de compuestos que se adaptan a la anterior fórmula genérica, incluyen los siguientes:

- 1.- Di-(8-metacrilatooctil)diétoxissilano.
 $(CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_8)_2Si(OCH_2CH_3)_2$
- 2.- 8-acrilatooctil-metildifenoxissilano.
 $CH_2=CHCOO(CH_2)_8Si(CH_3)(OC_6H_5)_2$
15. 3.- 10-metacrilatodecil-triacetoxissilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{10}Si(OCCCH_3)_3$
- 4.- 11-acrilatoundecil-etildimétoxissilano.
 $CH_2=CHCOO(CH_2)_{11}Si(C_2H_5)(OCH_3)_2$
20. 5.- 11-metacrilatoundecil-trimétoxissilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$
- 6.- 11-metacrilatoundecil-vinil-dipropoxissilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{11}Si(C_2H_5)(OC_3H_7)_2$
- 7.- 11-acrilatoundecil-trimétoxissilano.
 $CH_2=C(C_2H_5)COO(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$
25. 8.- Di-(12-acrilatododecil)difenoxissilano.
 $(CH_2=CHCOO(CH_2)_{12})_2Si(OC_6H_5)_2$
- 9.- Tri-(12-metacrilatododecil)étoxissilano.
 $(CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{12})_3SiOCH_2CH_3$
- 10.- 14-acrilatotetradecil-tripropionoxissilano.
 $(CH_2=C(C_2H_5)COO(CH_2)_{14}Si(OCC_2H_5)_3$
30. 11.- 14-metacrilatocexadecil-tributoxissilano.
 $(CH_3=C(CH_3)COOCH(C_2H_5)(CH_2)_{13}Si(OC_4H_9)_3$



- 12.- 14-acrilatotetradecil-triacetoxisilano.
 $CH_2=CHCOO(CH_2)_{14}Si(OOCCH_3)_3$;
- 13.- 14-metacrilatotetradecil-metildimetoxisilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{14}Si(CH_3)(OCH_3)_2$;
- 5. 14.- 15-metacrilatoexadecil-trimetoxisilano.
 $CH_2=C(CH_3)COOCH(CH_3)(CH_2)_{14}Si(OCH_3)_3$;
- 15.- 16-acrilatoexadecil-trietoxisilano.
 $CH_2=CHCOO(CH_2)_{16}Si(OCH_2H_5)_3$;
- 16.- 16-metacrilatoexadecil-triacetoxisilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{16}Si(OOCCH_3)_3$;
- 10. 17.- 17-acrilatooctadecil-tributoxisilano.
 $CH_2=CHCOOCH(CH_3)(CH_2)_{16}Si(OCH_2C_4H_9)_3$;
- 18.- 18-etacrilatooctadecil-trihidroxisilano.
 $CH_2=C(C_2H_5)COO(CH_2)_{18}Si(OH)_3$;
- 19.- 18-acrilatooctadecil-triacetoxisilano.
 $CH_2=CHCOO(CH_2)_{18}Si(OOCCH_3)_3$;
- 15. 20.- 18-metacrilatooctadecil-trimetoxisilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$;
- 21.- 18-acrilatooctadecil-metildihidroxisilano.
 $CH_2=CHCOO(CH_2)_{18}Si(CH_3)(OH)_2$;
- 22.- 20-metacrilatoeicosil-trimetoxisilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{20}Si(OCH_3)_3$;
- 20. 23.- di-(20-acrilatoeicosil)dipropoxisilano.
 $(CH_2=CHCOO(CH_2)_{20})_2Si(C_3H_7)_2$; y
- 24.- 20-metacrilatoeicosil-dimetiletoxisilano.
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{20}Si(CH_3)_2OC_2H_5$.

25. Se comprenderá igualmente que los anteriores compuestos pueden citarse como acrilatos sustituidos, como por ejemplo el metacrilato 11-(trimetoxisilil)undecilo,
 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$.

30. Los silanos de la presente invención se preparan mediante una reacción en tres etapas, cuya primera porción comprende la reacción de un alcanoato de alqueno con un



silano halogenado. Para acelerar la reacción, se emplea con frecuencia un catalizador de la serie de metales platinicos o de la serie de metales paládicos. Los catalizadores preferidos incluyen al platino o paladio sobre carbono o sales o ácidos de los metales tales como ácido cloroplatinico, $H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, y cloro-paladato amónico, $(NH_4)_2PdCl_6$.

Los reactivos alcanosatos alquénlicos empleados en la anterior reacción han de tener un grupo alquénilo de 7 átomos de carbono por lo menos, para proporcionar los nuevos compuestos de ésta invención. El enlace olefínico puede encontrarse presente en cualquier parte dentro del radical alquénilo. Preferiblemente, se sitúa de manera que el producto alcanosato halosililalquénlico tenga una cadena de átomos de carbono que separe al átomo de silicio del grupo carboxilo más larga que la de átomos de carbono de la cadena lateral alquénlica, que se formará si el enlace olefínico está situado en cualquier parte que no sea la posición terminal. Más preferiblemente, el enlace olefínico estará situado en la posición terminal de un grupo alquénilo que tenga de 11 a 18 átomos de carbono aproximadamente. Ejemplos adecuados alcanosatos alquénlicos incluyen al acetato 6-eptenílico, acetato 5-eptenílico, propionato 7-octenílico, propionato 7-decenílico, acetato 9-decenílico, acetato 9-undecenílico, acetato 10-undecenílico, isobutirato 10-undecenílico, acetato 8-dodecenílico, propionato 11-dodecenílico, acetato 13-tetradecenílico, acetato 14-exadecenílico, acetato 15-exadecenílico, acetato 17-octadecenílico, propionato 17-octadecenílico y acetato 19-eicosenílico.

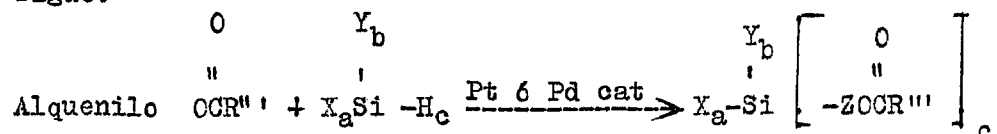
El reactivo silano ha de contener por lo menos un



- átomo de halógeno y por lo menos un átomo de hidrógeno, de biendo estar ligados ambos directamente al átomo de silicio. Los restantes enlaces bivalentes del silicio pueden satisfacerse mediante adicionales radicales halógenos ó hidrógenos y/o mediante radicales hidrocarbilos. La presencia de uno o más radicales hidrocarbilos sirve para cambiar el ritmo de reacción entre el halosilano y el alcenoato alquénico, para cambiar la obtención del producto y para modificar la extensión e intensidad de los enlaces químicos formados entre el producto acoplador y el agente reforzador mineral. El propio radical hidrocarbilo no está implicado en la reacción silano-alcenoato y por consiguiente puede ser cualquier sustitutivo no reactivo. Como los halosilanos alquílicos se preparan fácilmente, los radicales alquilos son preferidos sustitutivos hidrocarbilos.
5. Ejemplos de silanos adecuados para la preparación de los silanos acrilatoalquílicos de esta invención incluyen al triclorosilano, triyodosilano, cloro-bromo-etilsilano, diclorosilano, monofluorosilano, metildiclorosilano, fenildiclorosilano y etenildibromosilano. Preferidos silanos son el triclorosilano y tribromosilano,-
- 10.
- 15.
- 20.

En aspectos preferidos, el silano se añade a gotas a la mezcla de alcenoato y catalizador. Toda la mezcla de la reacción se mantiene a 100 ó 150°C desde varios minutos hasta una hora ó más. La reacción progresa como sigue:

25.

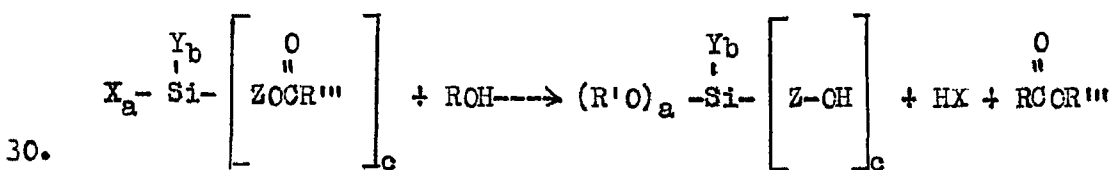


30. donde Z es un grupo alquilénico de 7 a 20 átomos de carbono



aproximadamente, R''' es un grupo alquílico, X es un halógeno, Y es un grupo hidrocarbilo, a es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3, y la suma de a + b + c es igual a 4.

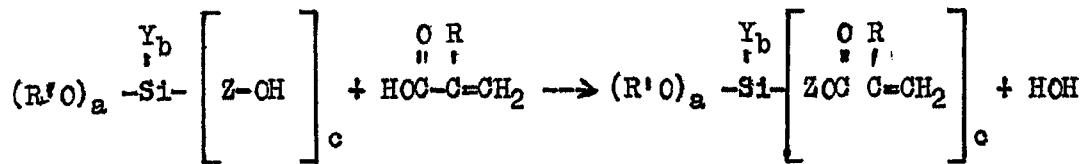
5. Puede separarse todo silano sin reaccionar mediante destilación por vacío. El producto, un alcanato halosililalquílico, se reacciona luego con una sustancia para separar los átomos de halógeno y colocar en lugar de ellos un radical hidroxilo, hidrocarbilo o carboxilato alquílico.
10. Reactivos capaces de funcionar como queda descrito incluyen al agua, alcoholes tales como metanol, etanol, isobutanol, etc., fenol y fenoles sustituidos y ácidos y ésteres orgánicos, tales como los ácidos acético y propiónico, acetato etílico y el isobutirato metílico. Particularmente preferidos son el metanol y el etanol. Debe comprenderse que hay varios reactivos adicionales que pueden emplearse para colocar un grupo hidrolizable satisfactorio en el átomo de silicio. Como ejemplo, el 3-hidroxipropionato metílico, CH₃OCC(CH₂)₂OH, reaccionará con un alcanato halosililalquílico para producir un metoxicarbencilpropoxisililalcanol, [CH₃OCC(CH₂)₂O]_aSi^{Y_b}[ZOH]_c, donde el grupo hidrocarbilo, es decir el grupo propílico, tiene un substitutivo adicional ligado al mismo, es decir el grupo metoxicarbencilo. Los términos "hidrocarbilo" y "carboxilato alquílico" pretenden por consiguiente cubrir tanto los grupos insustituidos como los grupos sustituidos cuando los substitutivos no interfieran la hidrólisis de Si-O-C. La reacción progresa de acuerdo con la ecuación:





donde R es un hidrógeno, hidrocarbilo ó grupo alquil-carbonilo y los otros símbolos son iguales a los expuestos anteriormente. La mezcla de reacción puede refluirse suavemente para acelerar la reacción del alcancato halosilil

5. alquílico con el compuesto anteriormente descrito. Después del completamiento de la reacción, se destila la mezcla bajo vacío para separar subproductos y reactivos no usados. El residuo se reacciona subsiguientemente con un ácido acrílico ó éster para producir el deseado acrilato sililalquílico sustituido. Adecuados compuestos acrílicos incluyen al ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, acrilato etílico, metacrilato metílico, etacrilato propílico, etacrilato metílico y acrilato fenílico. La reacción progresa según la ecuación:
- 10.



donde R es hidrógeno ó un grupo alquílico inferior que tiene uno ó dos átomos de carbono y los demás símbolos representan grupos funcionales según se exponen anteriormente.

20.

El producto de reacción de la síntesis en tres etapas es una masa gelatinosa que contiene una cantidad apreciable de resina siloxano. El acrilato sililalquílico sustituido monómero puede extraerse de la resina con un disolvente orgánico, tal como benceno, tolueno, xileno, metanol, isopropanol, isooctano, ciclohexano metílico, etc., usando técnicas de extracción convencionales.

25.

- Los silanos de la presente invención son particularmente útiles como agentes acopladores en la preparación de composiciones polímeras reforzadas.
- 30.



- Partes anteriores de ésta solicitud y también de la solicitud depositada con igual fecha (nuestra Re-3047), describen técnicas para reforzar metacrilatos polialquílicos con los compuestos de ésta invención. Pueden idearse técnicas análogas para reforzar otros sistemas polímeros tales como polistirenos y poliésteres, así como polímeros ABS y SAN empleando los compuestos descritos y reivindicados aquí. Además, los nuevos silanos pueden emplearse para modificar la superficie de una sustancia normalmente hidrofílica, haciéndola repelente del agua. Otros usos incluyen el de los compuestos como monómero para producir resinas polisiloxanos con grupos acrilatos anexos ó acrilatos polialquílicos con grupos alcoxisililos anexos.
5. Este aspecto de la presente invención se comprenderá más completamente al leerse conjuntamente con las detalladas descripciones expuestas en los siguientes ejemplos, que describen los nuevos silanos, su preparación y uno de sus preferidos usos.
10. EJEMPLO 5 =
15. A 187 gramos de acetato undecenílico, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOCH}_3$, se añaden 1,5 gramos de ácido cloroplatínico en isopropanol. Se calienta la mezcla a 100°C , en cuyo momento se inicia la adición en gotas de 126 gramos de triclorosilano. El ritmo de adición del silano se regula para mantener una reacción exotérmica de 14°C a 150°C aproximadamente. Al disminuir la exotermia, el silano se añade más rápidamente y se deja refluir el contenido total del recipiente de reacción durante una hora aproximadamente. Después del reflujo, se retira el exceso de si-
- 20.
- 25.
- 30.



- lanc mediante destilación por vacío. Al residuo de acetato de triclorosililundecilo se añaden 250 ml de metanol y se calienta la mezcla a temperatura de reflujo durante 3 horas aproximadamente. Después de una destilación a presión reducida para separar ClH y acetato metílico, se reacciona adicionalmente el residuo con 80 gramos de ácido metacrílico. Después de separarse los materiales volátiles, permanece un residuo. Este residuo se extrae con éter dietílico para separar el producto deseado del subproducto polimero. El extracto se seca e identifica como metacrilato de 11-(trimetoxisilil)undecilo. Calculado para $C_{18}H_{36}O_5Si$: C, 60,0%; H, 10,0%; observado: C, 60,7%; H, 10,0%. El calculado equivalente de la saponificación es 360,5; observado, 357,0. El índice refractivo es de 1,4518; el punto de ebullición es superior a 160° C a 5 mm de Hg. El análisis infrarrojo confirma la estructura asignada al extracto.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6 =

- A 250 g de propionato 17-octadecenílico,
20. $CH_2=CH(CH_2)_{16}COOC_2H_5$, se añaden 1,5 g de ácido cloroplatinico en isopropanol. Se añade a gotas triclorosilano con agitación, causando una exotermia. Se regula el ritmo de adición del silano para mantener una temperatura de 150°C aproximadamente. Al disminuir la exotermia, el
25. silano se añade con mayor rapidez. Después de añadirse todo el silano, se refluje la mezcla de reacción durante una hora aproximadamente. Luego se separa el exceso de silano mediante destilación por vacío. Al propionato triclorosililoctadecílico se añaden 400 ml de ácido acético
30. y la resultante mezcla se calienta a temperatura de reflujo

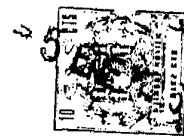


jo durante 3 horas aproximadamente. Después de una des
tilación a presión reducida para separar ClH y ácidos
propiónico y acético, se reacciona de nuevo el residuo
con 85 g de ácido acrílico. Después de separarse los ma
5. teriales volátiles, queda un residuo viscoso. Este resi
duo se extracta con tolueno para separar el producto de-
seado del subproducto polímero. El extractor es secado
é identificado como acrilato 18-(triacetosisilil)octadeci-
lico. El análisis infrarrojo confirma la estructura asig
10. nada al extractor.

EJEMPLO 7 =

A 2.000 g de wollastonita de una distribución
de tamaños de partículas de 74 a 11 micras, se añaden 5
gramos de metacrilato 11-(trimetoxisilil)undecílico disuel
15. tos en 1200 ml de dioxano, con agitación. Se somete luego
la mezcla a agitación adicional en un molino de bolas du-
rante 15 minutos, al cabo de cuyo tiempo se separa el dio-
xano por evaporación. La wollastonita tratada es finalmen
te secada en un horno durante una hora a 210°C.

20. Se carga un reactor con 335,0 g de metacrilato
metílico, 6,8 g de peróxido de benzilo y 914 g de la wollas
tonita tratada. Se precalienta a 65°C un molde simple de 2
placas pulimentadas separadas por una arandela de caucho,
después de lo cual se vierte la mezcla de reacción en el
25. molde. La temperatura de 65° del molde se mantiene duran
te unas 2 horas, causando una exotermia de polimerización
y una elevación en la temperatura del molde a 75°C aproxi-
madamente. La temperatura se mantiene a 65°C durante 18
horas más, aproximadamente. Se enfría el molde y se abre,
30. produciendo una lámina blanca y lisa de metacrilato poli-



metilico reforzado que contiene un 72,8 % en peso (frac-
ción volumétrica de 0,47) de wellastonita. Los resultados
se indican más adelante. A efectos comparativos, se indi-
can también las composiciones A, B y C. La composición

- 5. A es de metacrilato polimetilico sin reforzar y sin re-
llenar. La composición B es de metacrilato polimetili-
co relleno, idéntica a la composición del Ejemplo 2.
con la excepción de no emplearse ningún silano y de ser
la carga de material inorgánico del 65 % en peso, la máxi-
ma carga posible cuando no se emplea acoplador silano.
- 10. La composición C es idéntica a la B, con la excepción
de emplearse un acoplador silano, el metacrilato 3-(trime-
taxisilil)propílico.

15.	Resistencia	Módulo	Resistencia a	
	flexiva	flexivo	los golpes Izod	
	Kgs/cm ²	Kgs/cm ²	con muesca	
			(Kgs m/cm.)	
Composición A	949,1	0,028	4,2	(25,4)
Composición B	639,8	0,14	-	-
Composición C	1097	0,18	4,4	(25,4)
Composición del Ejemplo 3.	1202	0,18	4,54	(28,48)

- Una comparación de las composiciones A y B in-
dica que el mero relleno de un polímero metacrilato pro-
porciona una composición débil y quebradiza que no tiene
esencialmente ninguna resistencia a los golpes. La compo-
sición C muestra la espectacular mejora en las propieda-
des mecánicas conseguida por el acoplamiento del polímero
con el sustrato inorgánico. El ejemplo 7 muestra la adi-
cional mejora conseguida con el uso de uno de los compues-
tos de la presente invención. Debe destacarse también que
- 30. la composición del ejemplo 7 contiene un 73 % de material

321496



inorgánico, haciéndola por consiguiente más atractiva económicamente que la composición C, que contiene un 65 % en peso de material inorgánico.

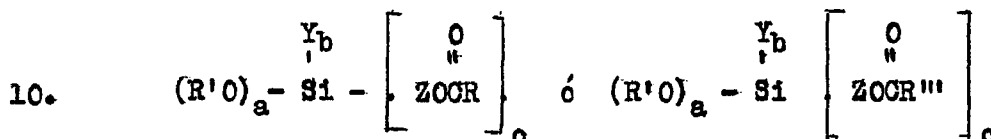
EJEMPLO 8.

5. Se prepara una composición de metacrilato poli-
metílico reforzada que contiene un 75 % en peso de wollas-
tonita, de acuerdo con el procedimiento descrito en el
ejemplo 7, empleando en lugar del compuesto undecilo, acri-
lato 18-triacetosililoctadecílico. El acoplador de acri-
lato sililoctadecílico se usa para tratar la wollastonita
a razón de 5 g por 1000 g de material inorgánico. La re-
sultante composición tiene unas propiedades mecánicas com-
parables a las de la composición del ejemplo 7.
10. Aunque la invención se ha descrito en términos
de versiones específicas que han sido expuestas con un de-
talle considerable, debe entenderse que ésto se ha hecho
sólo a efectos ilustrativos y que la invención no se limi-
ta necesariamente a las mismas, ya que resultarán eviden-
tes versiones y técnicas variantes a los expertos en el
arte, a la vista de esta descripción. Por ejemplo, se
han ejemplificado los grupos alcoxilos y más específica-
mente los grupos metoxilos como sustitutivos preferidos
para su fijación al átomo de silicio de los presentes com-
puestos. Son también aceptables otros grupos hidrocarbilo-
xilos, tales como los grupos fenoxilos y toloxilos.
Los grupos carboxilatos alquílicos han sido ejemplifica-
dos también como sustitutivos aceptables para su enlace
al átomo de silicio. Los grupos carboxilatos arílicos,
tales como un grupo benzoxílico, son también hidroliza-
bles y funcionan aceptablemente cuando se fijan al átomo
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321496⁵



de silicio de los presentes compuestos. Debe indicarse también que las reivindicaciones no están limitadas en modo alguno por explicaciones teóricas incluidas en la presente descripción. Por ejemplo, la segunda etapa de la síntesis de los compuestos puede no producir inevitablemente un sililalcanol sustituido. Según sea el reactivo ROH y la reactividad del grupo $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{''} \end{matrix}$, el producto puede tener la fórmula:



En consecuencia, se consideran éstas y otras modificaciones, que pueden efectuarse sin apartarse del espíritu de la invención descrita.

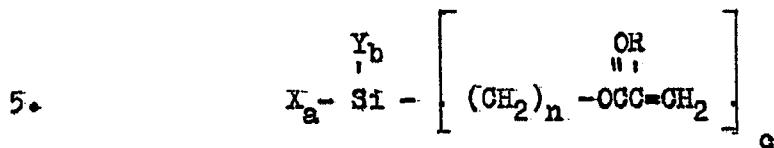
15. N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, Ser. No. 423.842 de 6 de enero de 1965 y Ser. No. 445.781 de 5 de abril de 1965, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERAS REFORZADAS", caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento de preparación de composi-



ciones polímeras reforzadas, caracterizado porque se reacciona un material inorgánico con un agente acoplador de fórmula:



10. en la que R es seleccionado entre el grupo consistente en hidrógeno y alquilo, X es un radical hidrolizable, Y es un radical hidrocarbilo, n es un número entero de 7 a 20 aproximadamente, a es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de a + b + c es igual a 4; efectuando una polimerización de un metacrilato alquílico en presencia de dicho material inorgánico y del citado agente acoplador, para preparar un polímero de metacrilato alquílico químicamente unido a dicho material inorgánico a través del citado agente acoplador.

15.

20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de adición material inorgánico-acoplador se forma en presencia del monómero a polimerizar.

25. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de adición material inorgánico-acoplador se forma antes de la adición del sistema monómero.

30. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material inorgánico es un material silíceo que tiene una estructura cristalina tridimensional, una naturaleza algo refractaria, con un punto de fusión superior a 800°C aproximadamente, una dureza Moh de

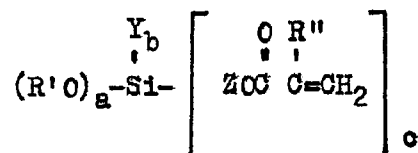


4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro.

5. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un catalizador preparado mediante la interacción de un compuesto peroxigenado con un trialquilboreano complejado, en el que cada grupo alquílico contiene de 1 a 14 átomos de carbono.

10. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero de metacrilato alquílico ha sido preparado mediante la polimerización de un sistema monómero que contiene una proporción mayor de metacrilato metílico.

15. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea como agente acoplador un compuesto de fórmula general II:

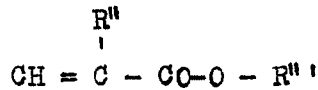


20. en la que R' es seleccionado entre el grupo consistente en hidrógeno é hidrocarbilo y alquil-carbonilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, R'' es seleccionado entre el grupo consistente en hidrógeno y alquilo que tiene hasta 2 átomos de carbono, Y es hidrocarbilo, Z es alquileno que tiene de 7 a 25. 20 átomos de carbono aproximadamente, a es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de a + b + c es igual a 4.

30. 8.- Procedimiento, según reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto de fórmula general II se obtiene al reaccionar un alcanato alquénfilico con un silano halo



genado, y el producto resultante con una sustancia R'OH, en la que R' es seleccionado entre el grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo y alquil-carbonilo, y después de retirar el subproducto de la mezcla de reacción, el producto resultante de la reacción anterior se trata con una sustancia que responde a la fórmula general:



10. en la que R'' tiene el significado indicado en la reivindicación anterior, y R''' es seleccionado entre hidrógeno é hidrocarbilo.

15. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el producto monómero de acrilato sililalquílico ex extraído de la mezcla producto de reacción mediante extracción con disolvente.

20. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el grupo alquénílico del alcanato alquénílico tiene de 7 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

25. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el grupo alquénílico del alcanato alquénílico es un grupo de cadena recta y terminalmente insaturado, que tiene de 11 a 18 átomos de carbono aproximadamente.

30. 12.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque la primera etapa de la reacción se efectúa en presencia de una sustancia seleccionada entre el grupo consistente en catalizadores de la serie de metales platínicos y la serie de metales paládicos.

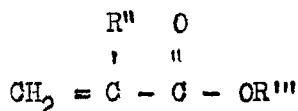


13.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho catalizador es ácido cloroplataínico.

5. 14.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el silano, halogenado, es un trihalo silano de fórmula X₃- Si H, en la que X es seleccionado entre el grupo consistente en átomos de cloro y bromo.

10. 15.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el reactivo ROH es un alcohol que tiene hasta 2 átomos de carbono.

16.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto



15. es ácido metacrílico.

17.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente acoplador es metacrilato 11-trialcoxisililundecílico.

20. 18.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente acoplador es acrilato 18-trihalosililoctadecílico.

19.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero de metacrilato alquílico es metacrilato polimetílico.

25. 20.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho polímero de metacrilato alquílico se obtiene mediante la polimerización de metacrilato metílico, efectuada en presencia de un catalizador complejo y formado por trialquilborano/compuesto peroxigenado.

30. 21.- Procedimiento, según la reivindicación 1,

321496



caracterizado porque dicho polímero de metacrilato alquí-
lico es un copolímero de metacrilato metílico con un mo-
nómero seleccionado entre los acrilatos alquílicos y los
metacrilatos alquílicos.

5. 22.- Procedimiento, según la reivindicación 1,
caracterizado porque dicho metacrilato alquílico tiene una
estructura reticular procedente de la copolimerización de
metacrilato metílico con un polimetacrilato.

10. 23.- Procedimiento, según la reivindicación 4,
caracterizado porque dicho material inorgánico es granu-
lar.

24.- Procedimiento, según la reivindicación 4,
caracterizado porque el citado material inorgánico es aci-
cular.

15. 25.- Procedimiento, según la reivindicación 23,
caracterizado porque dicho material inorgánico comprende
del 25 al 90% del peso de la composición total.

20. 26.- Procedimiento, según la reivindicación 23,
caracterizado porque dicho material inorgánico es wollas-
tonita.

27.- Procedimiento, según la reivindicación 23,
caracterizado porque el citado material inorgánico es sí-
lice.

25. 28.- "Procedimiento de preparación de composi-
ciones polímeras reforzadas"; tal y como queda substancial-
mente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de cuarenta y ocho hojas
escritas a máquina por una sola cara.

J. GOMEZ ACEBO Y CAÑADA Madrid,
p. p. Firmadas en Madrid a 5 de Enero de 1966

5 ENE 1966
MCNSANTIC COMPANY