

439679

439679

15 NOV. 1976  
CONCEDIDA

CL. CO1B; CO7C

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en Calle de Serrano, 150, Madrid. (Inventores: Dr. D. Luis González Hernández, Dr. D. Luis María Ibarra Rueda y Dr. D. Joaquín Royo Martínez), por un "PROCEDIMIENTO DE ORGANOFILIZACION DE ACIDOS SILICICOS Y SILICATOS, POR REACCION DE LOS MISMOS CON GLICIDIL DERIVADOS PARA MEJORAR SU EFECTO REFORZANTE EN POLIMEROS" según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la modificación de la superficie de las cargas inorgánicas del tipo de sílices y silicatos, por reacción con los grupos hidroxilos que se encuentran en la interfase, con formación de una capa orgánica que recubre su superficie. Estos compuestos orgánicos han de ser bifuncionales, de forma que sean capaces de



40 previamente deshidratado y se añade lentamente alil-glicidil-éter, en proporciones moles semejantes a las de los grupos silanoles de la sílice, sometiendo el sistema a una fuerte agitación. El tiempo de reacción es aproximadamente de una hora, y se emplea como catalizador trifluoruro de boro (5% en peso, con respecto al alil-glicidil-éter).

45 Estas cargas inorgánicas así modificadas, que presentan un grupo orgánico reactivo, pueden interaccionar químicamente con un elastómero con el consiguiente aumento de las propiedades físicas del mismo. A continuación se indican dos ejemplos, empleando como caucho un copolímero de butadieno-estireno (SBR 1502) y un copolímero de etileno-propileno (Dutral N), utilizando una carga inorgánica, modificada con alil-glicidil-éter, del tipo de una sílice ultrafina (Ultrasil VN 3).

La formulación de las mezclas utilizadas fue la siguiente:

Ejemplo 1

50	SBR 1502	100.0
	Oxido de cinc	4.0
	Acido esteárico	2.5
	Carga	30.0
	Aceite mineral parafínico	5.0
	Diethylenglicol	3.0
55	Disulfuro de benzotiacilo	1.5
	Disulfuro de tetrametiluram	0.75
	Azufre	2.0

60 Los valores de las propiedades tecnológicas del vulcanizado, que lleva Ultrasil VN 3 sin tratamiento alguno, se comparan con el vulcanizado que lleva la misma carga modificada con alil-glicidil-éter:

	Testigo	Carga modificada	
65	Tiempo de vulcanización a 150°C (min)	20	20
	Módulo al 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	13.6	21.4
	Módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	33.7	64.0
	Carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	109.9	90.4
	Alargamiento a rotura (%)	472	367

El grado de esterificación del Ultrasil VN 3 fue de 3.32.

Ejemplo 2.

	Dutral N	100.0
70	Oxido de cinc	5.0
	Di Cup 40C	6.5
	Azufre	0.32
	Etilenglicol	3.0
	Carga	30.0

75                   Igualmente, en este caso, se compara los valores del vulcanizado que lleva Ultrasil VN 3 sin tratamiento alguno con el vulcanizado con carga modificada con alilglicidil-éter.

	Testigo	Carga modificada	
	Tiempo de vulcanización a 170°C (min)	55	55
80	Módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	16	40
	Módulo al 500% (kg/cm <sup>2</sup> )	32	100
	Carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	103	149
	Alargamiento a rotura (%)	705	602

El grado de esterificación del Ultrasil VN 3 fue de 2.72.

85                   En general, las propiedades mecánicas vienen determinadas por el grado de esterificación de la carga.

Normas de ensayo

Las diferentes mezclas se prepararon en un Plastógrafo Brabender a 30 r/m y a una temperatura de 60°C según el siguiente programa

90	<u>minutos</u>	<u>ingredientes añadidos</u>
	0	Caucho
	5-6	Oxido de cinc y acelerantes
	7	carga y plastificantes
	9	ácido esteárico
95	10	azufre
	18	descarga

Los ensayos físicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente según las siguientes normas:

100 Carga de rotura, alargamiento a rotura y módulos, sobre halterios tipo II según UNE 53.510 1a. R. Dureza IRHD, según UNE 53.549. La vulcanización de las distintas mezclas se hizo a 150 y 170°C según UNE 53.522. Los tiempos óptimos de vulcanización se calcularon en un curómetro Wallace. En la formulación, los ingredientes de las mezclas se dan en partes en peso.

105

### REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

110 1) "PROCEDIMIENTO DE ORGANOFILIZACION DE ACIDOS SILICICOS Y SILICATOS, POR REACCION DE LOS MISMOS CON GLICIDIL DERIVADOS PARA MEJORAR SU EFECTO REFORZANTE EN POLIMEROS", caracterizado porque los grupos silanoles que se encuentran en la superficie de las cargas silíceas se hacen reaccionar con sustancias orgánicas que presentan la función glicidil en la molécula. La reacción se lleva a cabo, con deshidratación previa de la carga, por suspensión de la carga en un disolvente orgánico tal como benceno, tolueno u otros, a temperatura ambiente, empleando como catalizador fundamentalmente un catalizador del tipo de ácido de Lewis, como puede ser el trifluoruro de boro.

115

2) Procedimiento según la reivindicación anterior, y caracterizado por emplear como sustancia reaccionante alil-glicidil-éter.

120

3) Procedimiento según reivindicación 1, y caracterizado por emplear como sustancia reaccionante epiclorhidrina.

4) Procedimiento según reivindicación 1, y caracterizado por emplear catalizadores amínicos para mejorar la reacción.

125

5) "PROCEDIMIENTO DE ORGANOFILIZACION DE ACIDOS SILICICOS Y SILICATOS, POR REACCION DE LOS MISMOS CON GLICIDIL DERIVADOS PARA MEJORAR SU EFECTO REFORZANTE EN POLIMEROS", tal y como se describe en el

cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de 6 páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 de Julio de 1.975.

Juan Arce