

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO

468.134

A1

FECHA DE PRESENTACION

22-3-78



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

<p>30 PRIORIDADES:</p> <p>31 NUMERO</p> <p>12618/77 53192/77</p>	<p>32 FECHA</p> <p>25 de marzo de 1.977 21 de diciembre de 1.977</p>	<p>33 PAIS</p> <p>Inglaterra "</p>
--	--	--

<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C08K;C08L</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
-------------------------------	--	---

64 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para mejorar el acoplamiento de una carga particulada a un polimero matriz.

71 SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)

JAMES DEREK BIRCHALL, JOHN GERARD CAREY.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos de organosilicio y, más particularmente, para preparar polímeros orgánicos que contienen silicio químicamente enlazado, en una forma que puede utilizarse para hacer que el polímero sea reactivo hacia diversos sustratos y útil como agente de acoplamiento en la producción de polímeros cargados.

De acuerdo con ésta invención, se proporciona un método para mejorar la unión (acoplamiento) de una carga a un polímero matriz, que comprende usar en combinación con los mismos, un compuesto de organosilicio que comprende una estructura de cadena molecular orgánica que porta al menos un grupo sililo conteniendo dos grupos alcoxi o alcoxi sustituido.

Convenientemente, estos grupos sililo se pueden resumir como teniendo la forma  $-SiX_2$  donde X representa un grupo alcoxi o alcoxi sustituido. Puesto que el silicio es tetravalente, los grupos sililo pueden resumirse más normalmente mediante la forma  $-SiRX_2$  en donde X se define como anteriormente y R es un radical hidrocarburo, por ejemplo un grupo alquilo (especialmente un grupo alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono) y preferiblemente un grupo metilo.

Los grupos alcoxi y/o alcoxi sustituido representados por X son más convenientemente grupos alcoxi inferior que contienen de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi o butoxi) pero, si se desea, pueden ser grupos alcoxi superiores o pueden ser derivados sustituidos de aquellos grupos alcoxi (especialmente de grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono) en donde los sustituyentes no son ácidos, por ejemplo hidroxí, alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi o butoxi), halógeno (por ejemplo, cloro o bromo) o combinaciones de éstos. Ejemplos de grupos alcoxi sustituidos incluyen grupos 2-metoxietoxi, 2-etoxietoxi, 2-hidroxietoxi y cloro-

etoxi.

Los diversos grupos hidrocarburo representados por X pueden ser iguales o diferentes, pero normalmente es más conveniente que sean iguales.

5

Los compuestos usados en el procedimiento de la invención pueden contener, si se desea, más de uno de los grupos sililo deseados sobre la cadena molecular orgánica y, en tales casos, los grupos pueden ser iguales o diferentes.

10

Los grupos sililo están unidos directamente a los átomos de carbono de la cadena molecular orgánica mediante enlaces carbono-silicio. El número de grupos sililo puede variar, pero normalmente es suficiente para proporcionar solo uno sobre cada molécula del compuesto orgánico; si se desea, el número puede ser superior, especialmente en el caso de productos de elevado peso molecular en donde es preferible proporcionar un grupo sililo por cada 1.000 unidades del peso molecular de la cadena molecular polimérica orgánica. Puesto que es difícil preparar productos que sean compuestos individuales puros y los métodos de preparación se traducen normalmente en la formación de mezclas, es preferible que el grado de sililación (es decir, el número de grupos sililo por molécula suministrados en los materiales de partida para producir el producto) sea suficiente para proporcionar, sobre una base estadística, la proporción deseada de grupos sililo sobre prácticamente cada molécula del producto. Para conseguir esto, el número de grupos sililo proporcionados necesita ser normalmente una media de aproximadamente dos grupos sililo por cada grupo sililo requerido en la molécula polímera. El número puede variar algo según el método de preparación usado, pero se puede determinar por simple experimentación.

15

20

25

30

POOR  
QUALITY

La estructura de cadena molecular orgánica de los productos útiles en el método de esta invención, es más convenientemente una estructura polimérica, es decir una estructura formada a partir de unidades monoméricas polimerizadas entre sí. La naturaleza de las unidades monoméricas puede apreciarse más evidentemente a partir de los métodos de formación explicados a continuación, pero en general son unidades hidrocarburo y en especial unidades hidrocarburo que imparten un grado de insaturación etilénica a la estructura polimérica.

La estructura de cadena molecular orgánica puede tener un peso molecular dentro de amplios límites. En general, los pesos moleculares más convenientes son aquellos comprendidos entre 200 y 100.000, con preferencia entre 500 y 25.000. Puesto que normalmente es difícil obtener productos correspondientes a un peso molecular específico (es decir, un compuesto individual puro), se aplicarán normalmente los pesos moleculares promedios correspondientes a las cifras dadas anteriormente, aunque es preferible utilizar productos en los cuales la dispersión de pesos moleculares de los componentes de una mezcla alrededor del promedio no sea indebidamente amplia.

Los compuestos de esta invención se pueden preparar de diversas formas. Una de ellas comprende introducir los grupos sililo deseados en una molécula polimérica orgánica preformada. Esto se puede efectuar más fácilmente mediante sililación de un polímero orgánico insaturado de peso molecular adecuado, con lo cual se hace reaccionar un compuesto de organohidrosilano que contiene el grupo  $-SiX_2$  (en donde X es un grupo alcoxi o alcoxi sustituido) como agente sililante, con dobles enlaces olefinicos existentes en el mismo, para producir los sustituyentes  $-SiX_2$  deseados. Ejemplos particulares de tales

agentes sililantes son los compuestos de estructura  $HSiR_2X$  en donde X y R se definen como anteriormente. Esta reacción de sililación es bien conocida en la técnica para reaccionar tales hidrosilanos con compuestos olefinicamente insaturados y la reacción se puede catalizar con catalizadores conocidos, por ejemplo catalizadores de platino o que contienen platino. La reacción de sililación se puede realizar más convenientemente en un medio disolvente orgánico que sea inerte y que no impida la reacción, por ejemplo, en hidrocarburos (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, convenientemente tolueno, xileno y similares), éteres (por ejemplo, di-butiléter y etilenglicoldimetiléter) y mezclas de los anteriores. Sin embargo, la presencia de un disolvente no es esencial en el caso de que el polímero orgánico a sililar sea suficientemente líquido en presencia del organosilano, bajo condiciones de reacción, para facilitar la reacción de sililación deseada. Las condiciones óptimas de tiempo, temperatura, presión y proporciones, pueden encontrarse por simple experimentación. En particular, la proporción del hidrosilano se puede elegir sobre la base estadística explicada anteriormente y en función de si la reacción de sililación se efectúa hasta que ha reaccionado todo el hidrosilano o si se emplea en exceso y a continuación se separa el material sin reaccionar.

Ejemplos especialmente adecuados de polímeros orgánicos que pueden ser sililados de este modo, incluyen a los polidienos. Los polidienos pueden ser cualquier polímero o copolímero derivado de uno o más dienos, opcionalmente en combinación con uno o más monómeros copolimerizables que no sean dienos. Para esta finalidad, el dieno más convenientemente disponible es el butadieno, si bien pueden utilizarse otros,

si así se desea, por ejemplo isopreno, cloropreno (clorobutadieno) y mezclas de los mismos.

5 En particular, el dieno puede ser parte de una corriente C<sub>5</sub> derivada de un hidrocarburo craqueado termicamente o con vapor de agua, tal como nafta o gas-oil, que normalmente hierve en la temperatura de 10 a 80°C. Dicha corriente contiene generalmente la mayoría de los siguientes hidrocarburos: isopreno, cis- y trans-piperileno, n-pentano, isopentano, penteno-1, ciclopentadieno, dicitopentadieno, trans-penteno-2, 10 2-metilbuteno-1, 3-metilbuteno-1, ciclopentano y benceno. La corriente C-5 se puede polimerizar por medio de un catalizador de Friedel-Crafts tal como cloruro de aluminio, para producir la denominada resina de petróleo en la cual están incorporadas monoolefinas y diolefinas, reteniendo la resina la insaturación olefínica residual que surge de las diolefinas. Si se desea, 15 la corriente C-5 se puede modificar antes de la polimerización a la resina, por ejemplo por separación del isopreno por destilación, por dimerización de un monociclopentadieno a dicitopentadieno por medio de calentamiento a una temperatura del orden de 80 a 140°C, por adición de otras monoolefinas o diolefinas, particularmente butenos y/o butadieno, o por impregnación térmica a una temperatura superior a 160°C, para formar 20 co-dímeros de los dienos conjugados en la corriente.

25 Ejemplos de otros compuestos que pueden copolimerizarse con el dieno o dienos, incluyen una amplia gama de monómeros vinílicos, por ejemplo estireno, acrilonitrilo o mezclas de los mismos.

30 Preferiblemente, el polidieno es uno cuya estructura no está altamente ramificada, pero esto no es absolutamente esencial. Si se desea, el polidieno puede contener otros susti-

tuyentes unidos a átomos de carbono en la molécula, a condición de que éstos no detengan la reacción de sililación deseada. Es preferible usar un polidieno que sea líquido a temperatura ambiente, si bien es posible usar polidienos que sean altamente viscosos, resinosos, elastoméricos e incluso sólidos. Igualmente, es preferible que sea soluble en cualquier disolvente que se utilice para la reacción de sililación, el cual se puede elegir en consecuencia.

Otro método para producir los productos útiles en el método de esta invención, comprende polimerizar un monómero polimerizable que contiene un grupo polimerizable (por ejemplo vinilo, alilo o epoxi) además del grupo sililo deseado, por ejemplo un vinildietoxisilano, un vinildimetoxisilano, un 1-(dimetoxisilil)-3-(2,3-epoxipropoxi)-propano, un 1-dietoxisilil-3,4-epoxibutano y mezclas de los anteriores. Para conseguir un producto en donde exista una mejor proporción de la estructura polímera orgánica en la molécula, es preferible, sin embargo, co-polimerizar dicho monómero polimerizable con un monómero orgánico co-polimerizable que no contenga grupos sililo, el cual puede ser, por ejemplo, un compuesto monoolefínico o poliolefínico. Ejemplos de comonómeros adecuados incluyen acetato de vinilo, cloruro de vinilo, N-vinilpirrolidona, estireno, ácido acrílicos y ácidos metacrílicos y sus ésteres y amidas, acrilonitrilo, anhídrido maléico y los diversos dienos descritos anteriormente en relación al primer método de preparación, y mezclas de los mismos. Las proporciones de los comonómeros se pueden variar según las propiedades deseadas en el producto final y, especialmente, de acuerdo con el peso molecular deseado para la cadena molecular orgánica, pudiéndose realizar la copolimerización mediante técnicas conocidas empleando disolventes y catalizadores ya conocidos para esta

finalidad.

Si se desea, los compuestos útiles en el método de esta invención se pueden preparar mediante el empleo de silanos de las estructuras indicadas anteriormente, pero en donde el sustituyente X representa un grupo convertible a alcoxi o alcoxi sustituido, tratando entonces el producto al objeto de convertir el grupo X en alcoxi o alcoxi sustituido. Ejemplos de tales grupos convertibles incluyen halógeno (especialmente cloro), aciloxi (por ejemplo acetoxi) y combinaciones de los mismos. Estos grupos se pueden convertir a grupos alcoxi o alcoxi sustituidos por medios conocidos, por ejemplo por tratamiento con el alcanol (o alcanol sustituido) correspondiente al grupo alcoxi deseado (o alcoxi sustituido), según sea el caso, o por tratamiento con un nitrito u ortoformato de alquilo, por ejemplo ortoformato de trietilo.. De éste modo, el etanol daría lugar a grupos etoxi y el metanol a grupos metoxi. El tratamiento se puede efectuar más convenientemente empleando un exceso del alcanol o alcanol sustituido y calentando hasta completarse la reacción, tras lo cual se separa el exceso de alcanol o alcanol sustituido y los subproductos de reacción.

Es posible formar dos tipos de producto, mediante cualquiera de las vías descritas anteriormente. Uno de los tipos no contiene insaturación olefínica y, por tanto, no contiene centros para la reacción ulterior por polimerización, mientras que el otro tipo contiene insaturación olefínica que puede utilizarse como centros para la reacción eventual con monómeros o polímeros co-polimerizables. Es preferible este segundo tipo de producto debido a que mejora la compatibilidad física entre el producto y los otros polímeros orgánicos con

los cuales se puede mezclar, proporcionando también una base para aumentar todavía más el acoplamiento entre un sustrato y un polímero orgánico curable. Por otra parte, este segundo tipo de producto se puede tratar con un agente halogenante, que añade átomos de halógeno a algunos o a la totalidad de los enlaces etilénicamente insaturados. Agentes halogenantes convenientes para esta finalidad son los convencionales, por ejemplo cloro, bromo, cloruro de sulfuro y mezclas de los mismos. Si se desea, la halogenación se puede realizar, más allá del punto necesario solamente para saturar los enlaces etilénicos, para llevar a cabo la halogenación sustitutiva; esto resulta de utilidad ya que puede aumentar el contenido en halógeno del producto, pero se puede introducir algún halógeno en la molécula de este modo o utilizando monómeros que contienen halógeno (por ejemplo, cloropreno o cloruro de vinilo).

Los grupos sililo reaccionan fácilmente con materiales orgánicos e inorgánicos polares y proporcionan un medio para unir una molécula orgánica muy fuertemente a la superficie de un sustrato preparado de uno o más de tales materiales. Para conseguir este efecto de revestimiento, el compuesto sililado no necesita normalmente más que ponerse en contacto con el sustrato, presentándose la reacción sin necesidad de llevar a cabo una selección especial de condiciones.

Alternativamente, los productos en los cuales los grupos sililo están presentes, pueden emplearse incorporándolos en un polímero (por ejemplo un caucho) y provocando entonces que los grupos alcoxilano reactivos allí contenidos reaccionen con el sustrato.

Los compuestos de esta invención tienen la gran ventaja de tener puntos altamente reactivos, que pueden pro-

5 porcionar puntos para el anclaje de la molécula en una amplia variedad de sustratos (incluyendo metales e incluso superficies metálicas oxidadas, vidrio, minerales, polímeros orgánicos, proteínas y similares) sin destruir la flexibilidad molecular inherente y naturaleza "orgánica" del resto de la molécula.

10 Los compuestos de esta invención son especialmente útiles para mejorar el valor de las cargas en polímeros orgánicos y especialmente para mejorar la unión (acoplamiento) de la carga en el polímero matriz. Para esta finalidad, los presentes compuestos sililados se pueden utilizar para tratar la carga antes de su incorporación en un polímero matriz, o se pueden incorporar en el polímero antes de la incorporación de la carga. Si se desea, los productos sililados de la invención pueden añadirse incluso como un componente adicional  
15 mientras se efectúa el mezclado de la carga y polímero matriz.

20 Para estas finalidades, la carga es con preferencia una carga silícea, aunque puede utilizarse cualquier carga que sea reactiva hacia los grupos sililo o hacia los grupos silanol orgánicos que pueden formarse a partir de los mismos por hidrólisis.

25 Las partículas de carga útiles en esta invención pueden tener cualquier forma convencional conocida y adecuada para una carga, pudiendo tener una amplia variedad de tamaños y formas de partícula, al mismo tiempo que pueden ser de origen natural o artificial. De este modo, tienen muy convenientemente un diámetro de partícula medio inferior a 100nm o un área superficial específica superior a 25 m<sup>2</sup>/gramo, si bien se prefiere que tengan un tamaño del orden de 40 a 1.000  
30 Angstrom, por ejemplo de 200 Angstrom aproximadamente. Más ge-

neralmente, las partículas tendrán una forma sustancialmente esférica, aunque pueden ser, si se desea, de forma fibrilar o laminar, por ejemplo los pseudomorfos residuales que permanecen después de los minerales de silicato (por ejemplo, vermiculita, asbestos crisotilo y similares) se dispersan y tratan con ácidos para separar cationes.

Más convenientemente, la carga tiene la forma de un polvo finamente dividido, de libre fluencia, siendo ésta la forma en la cual tales materiales se encuentran normalmente en el comercio. El material puede secarse (por ejemplo mediante calor) antes de su empleo en combinación con los productos de esta invención, al objeto de eliminar parte o la totalidad del agua adsorbida. Las ventajas y conveniencia de este secado dependerán de las condiciones bajo las cuales se utilice el presente producto, pero normalmente es preferible que la carga sea secada totalmente en el caso de que haya de mezclarse con los productos sililados en una primera etapa, mientras que la etapa de secado es menos importante en el caso de que los productos sililados de la invención se incorporen en un polímero matriz antes de la incorporación de la carga.

Químicamente, las partículas de carga silíceas adecuadas pueden consistir en sílice sustancialmente pura o pueden contener sílice junto con una proporción de uno o más óxidos metálicos distintos, por ejemplo óxidos ácidos (por ejemplo, titania) u óxidos metálicos capaces de formar silicatos (por ejemplo, magnesio). Pueden consistir en un silicato, a condición de que este último sea uno adecuado como carga (por ejemplo, insoluble en agua). Los silicatos adecuados incluyen las arcillas que pueden ser producidas en una forma lo suficientemente finamente dividida para utilizarse como car-

gas.

Es muy preferible que las partículas silíceas contengan grupos silanol libres en su superficie, en virtud de su construcción o por modificación durante la producción del material en partículas de las dimensiones deseadas. Por consiguiente, es preferible que las partículas silíceas consistan predominantemente en sílice y en especial se prefiere que consistan en sílice misma sustancialmente pura. Un material muy adecuado es el conocido como sílice precipitada, la cual se puede preparar, por ejemplo, precipitando sílice de soluciones acuosas de silicatos de metal alcalino por acidificación. Si se desea, pueden emplearse otras formas de sílice, por ejemplo las preparadas por combustión de tetracloruro de silicio en aire (conocida normalmente como "sílice ahumada").

El polímero en el cual pueden incorporarse los productos de esta invención, puede tener cualquier forma conveniente, pudiéndose realizar la incorporación por medios de mezclados convencionales. Este polímero puede ser cualquier homopolímero o copolímero que tenga propiedades físicas que permitan la incorporación de los nuevos productos como cargas y preferiblemente es un polímero que contenga insaturación y sea curable (especialmente curable con azufre) en lugar de un polímero que sea simplemente inerte y termoplástico, aunque este último tipo se puede emplear si así se desea. De este modo, por ejemplo, el polímero puede consistir en un material plástico o cauchutoso, masivo o particulado, en el cual el polímero sililado, carga y otros aditivos convencionales (por ejemplo azufre u otros agentes de curado) pueden incorporarse por acción mecánica (por ejemplo, molienda) o puede tener la forma de una solución o suspensión (por ejemplo, un latex) en la cual

el polímero sililado y la carga se pueden incorporar por técnicas de mezclado adecuadas, pudiéndose aislar entonces la combinación polímero/carga por separación del líquido diluyente o disolvente. Químicamente, el polímero puede ser de una constitución ampliamente variable, pudiendo ser, por ejemplo, cualquier caucho o resina natural o sintética conocida en la técnica como utilizable en combinación con una carga. Los productos de esta invención son especialmente útiles para cargar cauchos naturales o sintéticos, especialmente cauchos a base de butadieno, por ejemplo cauchos de butadieno-estireno y butadieno-acrilonitrilo, o mezclas de los mismos.

Los productos de esta invención son útiles también para su incorporación en materiales poliméricos, mediante la mezcla de dichos productos con un monómero polimerizable y una carga bajo tales condiciones que permitan la reacción de copolimerización. El monómero puede ser parcialmente polimerizado de antemano, si así se desea, antes de incorporar el nuevo producto. Para realizar dicha carga "reactiva", es útil incorporar los promotores de polimerización conocidos, por ejemplo un peróxido (por ejemplo, peróxido de benzoilo) o un compuesto azo alifático (por ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo "ADIB") y someter la mezcla a las condiciones (por ejemplo temperatura elevada) que conducen a la reacción de polimerización deseada.

Los productos se pueden emplear en combinación con adyuvantes convencionales, por ejemplo antioxidantes, plastificantes, aceleradores de la vulcanización, pigmentos, cargas y similares.

La proporción óptima del polímero sililado al polímero matriz en el cual se incorpora, puede determinarse por

simple experimentación.

Sin embargo, se ha encontrado que es más ventajoso calcular la proporción del polímero sililado en relación a la cantidad total de carga, puesto que parece ser que esta proporción es más significativa. Las proporciones adecuadas son normalmente de 0,1 a 20% y generalmente se utiliza de 1 a 10% en peso de la carga (y si la carga contiene humedad, deberá tomarse el peso en seco como base para dicho cálculo); si se desea, pueden emplearse mayores proporciones, aunque los resultados adicionales obtenidos puede que no sean entonces los suficientes para justificar el costo extra implicado, mientras que las proporciones inferiores puede que no den lugar a un efecto suficiente para satisfacer la demanda del usuario.

Las composiciones curables, conteniendo carga, pueden curarse de forma convencional y bajo condiciones convencionales, como ya es conocido en la técnica. Así, las composiciones curables con azufre, basadas en un caucho curable con azufre como polímero matriz, se pueden curar termicamente, por ejemplo a temperaturas de unos 150°C.

Los polímeros sililados tienen la ventaja de favorecer la etapa de mezclado cuando se combinan con cargas y polímeros matrices. De este modo, dichos polímeros sirven normalmente para reducir la viscosidad de la mezcla y reducir el tiempo y energía requerida para llevar a cabo el mezclado. Igualmente, cuando la composición cargada se cura a continuación, el producto curado final tiene normalmente una resiliencia, resistencia a la tracción y módulo mejorados y un menor alargamiento, en comparación con las composiciones curadas en las cuales la carga se utiliza sin el polímero sililado como aditivo.

Se ha encontrado que en la preparación del compuesto de organosilicio, existen diversas ventajas que proceden del empleo de polímeros orgánicos que tienen una viscosidad inferior a un valor máximo definido. De este modo, es muy conveniente que la estructura de cadena molecular orgánica a partir de la cual se prepara el compuesto de organosilicio, tenga una viscosidad, a 25°C, no superior a 7.000 poises, preferiblemente de 0,1 a 2.500 poises a 25°C y más preferiblemente de 1 a 1.000 poises.

Las ventajas que surgen del empleo de una estructura de cadena molecular orgánica que tenga dicha viscosidad, en comparación con el empleo de una estructura que tenga una viscosidad mayor que la viscosidad específica, incluyen las siguientes:

- (i) una reducción en la cantidad de purificación de la estructura de cadena molecular orgánica que puede ser necesario realizar antes de llevar a cabo la reacción de sililación. Las estructuras de cadena molecular orgánicas, de alta viscosidad y de alto peso molecular, contienen frecuentemente impurezas, por ejemplo ácidos de colofonia, que interfieren con la reacción de sililación y que resultan difíciles de eliminar de la estructura.
- (ii) Las estructuras de cadena molecular orgánicas de alta viscosidad, especialmente las sólidas, son menos fáciles de manejar en la reacción de sililación, siendo necesario emplear soluciones de dichas estructuras. Particularmente con las estructuras de cadena molecular orgánica, de baja viscosidad, puede no ser necesario el empleo de un disolvente.

5 (iii) Con las estructuras de cadena molecular orgánica de alta viscosidad y elevado peso molecular, existe la tendencia de que las estructuras gelifiquen debido a la formación de incluso una pequeña cantidad de reticulaciones entre las estructuras de la cadena. Esta tendencia se reduce cuando la estructura de cadena molecular orgánica es de baja viscosidad.

10 (iv) Cuando se prepara una composición mezclando un polímero orgánico matriz con un compuesto de organosilicio y una carga, la homogeneidad de mezclado que se puede conseguir (especialmente la homogeneidad de mezclado del compuesto de organosilicio) no es tan grande como la que pueda desearse en el caso de que la estructura de cadena molecular orgánica empleada en la preparación del compuesto de organosilicio tenga una elevada viscosidad. Se puede obtener un mezclado más homogéneo cuando esta última estructura tiene una viscosidad como la definida en la presente invención.

20 La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se diga lo contrario.

#### EJEMPLO 1

25 Una calidad disponible en el comercio se carga de sílice precipitada, vendida con el nombre "Ultrasil" VN3 por I D Chemicals Ltd., se mezcla con un peso igual de un polibutadieno sililado preparado por reacción entre polibutadieno (peso molecular 2.800) y trietoxisilano en solución en tolueno, en presencia de un catalizador de ácido cloroplatínico. El mezclado se efectúa añadiendo el polibutadieno sililado  
30 (que es un líquido viscoso) al polvo de sílice y agitando luego

la mezcla vigorosamente en un mezclador, a temperatura ambiente. La mezcla resultante es un polvo blanco de libre fluencia.

5 Se preparan dos composiciones de caucho para ensayo, conteniendo una de ellas la mezcla preparada como anteriormente se ha descrito (denominada a continuación "composición de acoplamiento") y conteniendo la segunda, con fines comparativos, la misma cantidad de la carga de sílice pero nada de composición de acoplamiento. Las composiciones comprenden los siguientes componentes:

	Composición	
	<u>1</u>	<u>2</u>
10		
	Caucho de estireno-butadieno SBR 1502	100 partes 100 partes
	Oxido de zinc	3,5 3,5
	Acido esteárico	1,5 1,5
15	Acelerador	2,0 2,0
	Disulfuro tetrametilurámico	0,5 0,5
	Azufre	3,0 3,0
	Dietilenglicol	2,0 2,0
	Carga de sílice ("Ultrasil" VN3)	40 35
20	Composición de acoplamiento (preparada como ya se ha descrito)	nada 10

El caucho tenía una designación ASTM 1502 y comprendía aproximadamente 24 % de estireno y 76 % de butadieno en su estructura.

25 El mezclado se realizó en un molino frío de doble rodillo.

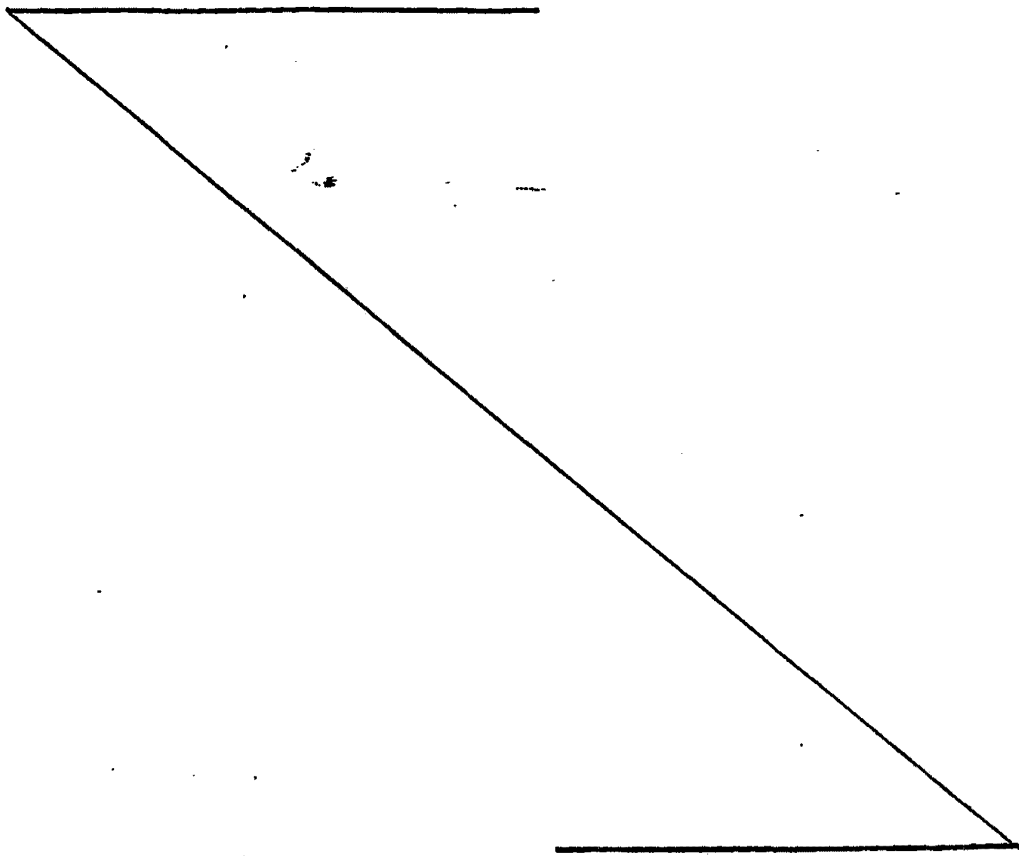
Las dos composiciones de caucho fueron curadas y se midieron sus propiedades físicas. Los resultados resumidos a continuación demuestran la mejora de características conferida por la adición de la composición de acoplamiento.

30

	Composición 1	Composición 2
Resistencia a la rotura traccional (kg/cm <sup>2</sup> )	80	110
5 Alargamiento a la rotura (%)	310	300
al 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	75	110
Dureza (BS 903)	79 <sup>e</sup>	81 <sup>e</sup>
Resiliencia a temperatura ambiente (%, BS 903)	60,4	64,8

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para mejorar el acoplamiento de una carga particulada a un polímero matriz, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (a) poner en contacto un polímero matriz curable, con la carga particulada, y con un compuesto que tiene una estructura de cadena molecular orgánica portadora de al menos un grupo sililo conteniendo dos grupos alcoxi o alcoxi sustituido; y
- 10 (b) someter la combinación resultante a condiciones de curado; tal como calentamiento, con lo que, en el curado del polímero matriz, el compuesto que contiene grupos sililo reacciona con el polímero matriz y con la carga particulada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de organosilicio es uno en donde el grupo sililo tiene la forma  $-SiRX_2$  en donde X es un grupo alcoxi o alcoxi sustituido y R es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de organosilicio es uno en el cual R es un grupo metilo.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso molecular de la estructura de cadena molecular orgánica a partir de la cual se deriva el compuesto de organosilicio, es de 500 a 25.000.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el compuesto de organosilicio está presente aproximadamente un grupo sililo por cada 1.000 unidades del peso molecular de la estructura de cadena molecular orgánica del polímero de la cual se deriva dicho compuesto de organosilicio.

30

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la estructura de cadena molecular orgánica a partir de la cual se prepara el compuesto de organosilicio, tiene una viscosidad, a 25°C, no superior a 7000 poises.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la estructura de cadena molecular orgánica a partir de la cual se prepara el compuesto de organosilicio tiene una viscosidad de 1 a 1000 poises a 25°C.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga particulada es un material siliceo.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la carga particulada comprende sílice.

15 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero orgánico es un polímero curable con azufre.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el polímero curable con azufre es caucho natural o sintético.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 ó 11, caracterizado porque la composición se somete a condiciones de curado.

25 13.- Procedimiento para mejorar el acoplamiento de una carga particulada a un polímero matriz, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

18 FEB. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ ROEDO Y PUNDU

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

