

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 435**

51 Int. Cl.:  
**C08K 9/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03706709 .7**  
96 Fecha de presentación: **19.02.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1487913**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2004**

54 Título: **Composites de relleno**

30 Prioridad:  
**22.03.2002 GB 0206755**  
**16.11.2002 GB 0226925**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.10.2012**

73 Titular/es:  
**LUBRIZOL LIMITED (100.0%)**  
**DOCK ROAD SOUTH, BROMBOROUGH, WIRRAL**  
**MERSYSIDE CH62 4SH, GB**

72 Inventor/es:  
**ROTHON, ROGER NORMAN;**  
**THETFORD, DEAN;**  
**RICHARDS, STUART NICHOLAS y**  
**SCHOFIELD, JOHN DAVID**

74 Agente/Representante:  
**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 389 435 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composites de relleno

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende un material polimérico o elastómero, un sólido particulado inorgánico y un agente de acoplamiento que contiene un grupo de ácido carboxílico de terminación y un grupo insaturado etilénico de terminación.

10 Desde hace tiempo se conoce la incorporación de cargas inorgánicas en los materiales poliméricos tales como polímeros termoplásticos, polímeros termoestables, elastómeros y cauchos. Mientras que los artículos moldeados hechos de tales materiales poliméricos que contienen cargas muestran generalmente mayor rigidez, dureza y resistencia a la deformación plástica, los artículos también tienden a mostrar una marcada disminución de la tenacidad y la ductilidad. Este es especialmente el caso con polímeros termoplásticos rellenos donde los artículos  
15 moldeados se vuelven demasiado frágiles y con una resistencia al impacto y elongación demasiado bajas para ser de cualquier uso práctico.

Se han publicado diversos enfoques para mejorar la compatibilidad del sólido particulado inorgánico con los materiales poliméricos en un intento de mejorar las deficiencias anteriormente indicadas. Estos implican la  
20 incorporación de un modificador de superficie para el sólido particulado que puede estar recubierto sobre el sólido particulado como un pretratamiento separado o añadido a la mezcla de materiales poliméricos y sólido particulado en una fase conveniente durante el procesamiento.

Los modificadores de superficie generalmente se encuentran dentro de dos categorías distintas, es decir, modificadores de acoplamiento y de no acoplamiento. En los modificadores de superficie de no acoplamiento, el modificador interactúa con la superficie del sólido particulado, pero no con la matriz del polímero. En los  
25 modificadores de superficie de acoplamiento, el modificador interactúa fuertemente tanto con la superficie del sólido particulado como con la matriz del polímero. Los modificadores funcionales ácidos están representados en estas dos clases e incluyen ácidos grasos y ácidos poliméricos. Los ácidos grasos son por lo general modificadores de no acoplamiento donde el grupo ácido carboxílico se une fuertemente a la superficie del sólido particulado inorgánico y el grupo graso se intercala con la matriz del polímero. Los ácidos poliméricos son generalmente considerados como  
30 modificadores de superficie de acoplamiento donde el grupo carboxi interactúa fuertemente con la superficie del sólido particulado inorgánico y la cadena polimérica interactúa fuertemente con la matriz del polímero. El alcance de esta interacción depende en gran medida de la funcionalidad del modificador de superficie y del tipo de material polimérico. Ejemplos de ácidos poliméricos que contienen grupos olefínicos libres se desvelan en los documentos  
35 US 4.385.136, US 3.519.593 y GB 1.223.286. También se han examinado como modificadores de acoplamiento ácidos carboxílicos sencillos que contienen un enlace insaturado olefínico. De esta manera, se ha descrito el propio ácido acrílico como un modificador de acoplamiento para cargas de carbonato de calcio en polipropileno en European Polymer Journal 36, 2000, 137-148. Sin embargo, su volatilidad durante el procesamiento es una clara desventaja. En el documento JP 64-33163 se desvela también un tratamiento de superficie que utiliza semiésteres  
40 de ácido succínico de ácido acrílico hidroxialquilo C<sub>2-8</sub>. Sin embargo, ninguno de estos ácidos que contienen un enlace olefínico han resultado ser totalmente satisfactorios.

Se ha descubierto recientemente que determinados derivados de maleimida y ácido (met)acrílico muestran una  
45 ventaja como modificadores de superficie para sólidos particulados inorgánicos en comparación con los conocidos en la técnica. De esta manera, de acuerdo con la invención, se proporciona una composición que comprende un material polimérico, un sólido particulado inorgánico y un modificador de acoplamiento de fórmula 1.



50 en la que

A es un resto que contiene un grupo etilénico de terminación con uno o dos grupos carbonilo adyacentes;  
X es un enlace directo, O o N;  
Y es alquileno C<sub>1-8</sub> o alquenileno C<sub>2-18</sub>;  
55 B es alquileno C<sub>2-6</sub>;  
m es de 1 a 4;  
n es de 0 a 5;

60 con la excepción del ácido acrílico, siempre que cuando A contenga dos grupos carbonilo adyacentes al grupo etilénico, X sea N.

Cuando A contiene un único grupo carbonilo y X es O, entonces el grupo A-X es preferentemente el residuo de ácido acrílico alquilo C<sub>1-6</sub> como ácido metacrílico y especialmente ácido acrílico. Cuando A contiene dos grupos carbonilo adyacentes al doble enlace etilénico y X es N, el grupo A-X es preferentemente el residuo de maleimida.  
65

Y puede ser lineal o ramificado, pero es preferentemente lineal. También es preferible que Y sea alquileno y que Y

no contenga menos de 2 átomos de carbono.

B puede ser sustituido por uno o más grupos alquilo  $C_{1-6}$  que pueden ser lineales o ramificados. El grupo  $(O-B-CO)_n$  puede ser el residuo de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos diferentes o lactonas de los mismos. Preferentemente B contiene 5 ó 6 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas adecuados son ácido 5-hidroxi-valérico, ácido 6-hidroxicaproico,  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y las  $\epsilon$ -caprolactonas sustituidas con alquilo tales como  $\epsilon$ -caprolactona 4-metilo, 3-metilo, 7-metilo, 5-metilo, 5-terc-butilo, 4,4,6-trimetilo y 4,6,6-trimetilo. Cuando el grupo  $(O-B-CO)_n$  es el residuo de dos o más ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas diferentes se deriva preferentemente de  $\delta$ -valerolactona y  $\epsilon$ -caprolactona. También es preferible que cuando  $(O-B-CO)_n$  se derive de dos o más ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas diferentes de los mismos, el componente principal sea el ácido 6-hidroxicaproico o la  $\epsilon$ -caprolactona.

Es mucho más preferible que n sea cero, excepto cuando A-X es el residuo de ácido acrílico (alquilo  $C_{1-8}$ ).

15 En una clase preferente de compuestos, m es de 1 a 4, especialmente cuando n es cero y en otra clase preferente de compuestos m es 1, n es cero y A-X es el residuo de anhídrido de maleimida.

Las calidades comerciales de ácido acrílico contienen generalmente un material polimérico de estructura  $CH_2=CH-CO(OCH_2CH_2CO)_xOH$ , donde x es de 2 a 4. Se entenderá que la referencia a los derivados del ácido acrílico anteriormente indicados en el presente documento incluye tales polímeros.

Ejemplos específicos de compuestos de fórmula 1 son  $\beta$ -carboxietilacrilato, 6-carboxihexilmaleimida y 10-carboxidecilmaleimida.

25 El material polimérico puede ser cualquier matriz de polímero con la que se emplean sólidos particulados inorgánicos e incluyen caucho, resinas y materiales plásticos. Ejemplos de tales materiales poliméricos son caucho natural; cauchos sintéticos tales como caucho de estireno-butadieno; caucho terpolímero de etileno-propileno; caucho de uretano; poliolefinas tales como polietileno, polipropileno y poliisobutileno; poliacrilonitrilo; polibutadieno; copolímeros de butadieno y acrilonitrilo; poliestireno, poli(estireno acrilonitrilo); copolímeros de estireno con butadieno y acrilonitrilo; copolímeros de etileno con propileno o but-1-eno o acetato de vinilo o anhídrido maleico; resinas de policarbonato, resinas fenoxi; cloruro de polivinilo; copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo; acetato de polivinilo, acetato de polietilvinilo; poliésteres lineales; acetales de polivinilo, cloruro de polivinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo y ácido acrílico; poli(metilmacrilato); súper poliamidas tales como nylon 6,6 y 6,10; poliimidas; polisulfonas; resinas alquilo tales como polímeros de ftalatos de dialquilo; resinas epoxi; resinas fenólicas; resinas de silicona; resinas de poliéster incluyendo resinas de alquilo; poli(acetato de vinilo-cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); poliuretanos termoplásticos; polihidroxiéteres termoplásticos; poliésteres termoplásticos y poli(cloruro de vinilo-anhídrido maleico). Preferentemente, el material polimérico es un polímero termoplástico tal como polietileno, polipropileno, caucho de etileno propileno o poli etil vinil acetato.

40 El sólido particulado inorgánico puede ser cualquier material sólido que se utiliza con materiales poliméricos y que incluya específicamente tales sólidos utilizados como cargas. Los sólidos pueden estar en forma de material granular o en forma de polvo, especialmente polvo soplado. Algunos ejemplos incluyen carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de bario, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, dióxido de titanio, óxido de hierro, silicatos de magnesio y calcio, aluminosilicatos, caolín, mica, talco, polvos y fibras metálicas, zinc, aluminio, trihidróxido de aluminio, fibras de vidrio, fibras refractarias, negro de carbono incluyendo negro de carbono de refuerzo y no de refuerzo, alúmina, cuarzo, harina de madera, papel/fibra en polvo, amianto, cristalita, antofilita, crocidolita, wollastonita, atapulgita y similares.

50 Se han obtenido efectos útiles utilizando trihidróxido de aluminio y carbonato de calcio como sólido particulado inorgánico y etil vinil acetato o polipropileno como material polimérico.

Los compuestos de fórmula 1 donde n es cero pueden generarse mediante cualquier método conocido en la técnica. De esta manera, cuando A es el residuo de maleimida, el modificador de acoplamiento puede generarse haciendo reaccionar anhídrido maleico con un ácido aminocarboxílico en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son ácidos alquilcarboxílicos inferiores  $C_{1-8}$  y especialmente ácido acético. Los ácidos aminocarboxílicos contienen una cadena de alqu(en)ileno que contiene hasta 18 átomos de carbono y puede ser ramificada o preferentemente lineal. Son ejemplos el ácido 6-amino caproico, ácido 11-amino undecanoico y  $\beta$ -alanina. La reacción se lleva a cabo por lo general a una temperatura superior a 50°C y preferentemente superior a 90°C. Convenientemente, la reacción se lleva a cabo en el punto de ebullición del ácido alquilcarboxílico inferior. La preparación de los maleimida ácidos alquilenocarboxílicos se describe en el documento EP 847.991.

65 Cuando A es el residuo de ácido (met)acrílico y X es N u O y n es cero, el modificador de acoplamiento puede obtenerse por reacción del ácido (met)acrílico con un ácido aminocarboxílico o con un ácido hidroxicarboxílico que contiene una cadena de alqu(en)ileno con hasta 18 átomos de carbono. La reacción puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un disolvente inerte y se lleva a cabo por lo general a una temperatura de 50°C a

120°C. Un ejemplo son los  $\beta$ -carboxietilacrilatos.

5 Cuando n es de 1 a 5, el modificador de acoplamiento puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula 1 donde n es cero con un ácido hidroxicarboxílico o lactona del mismo en una atmósfera inerte y a una temperatura de 50°C a 250°C. Ejemplos de lactonas son  $\delta$ -valerocatonas y  $\epsilon$ -caprolactona incluyendo mezclas de las mismas. La atmósfera inerte puede proporcionarse mediante cualquiera de los gases inertes de la Tabla Periódica, pero, preferentemente, es nitrógeno. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior a 100°C y especialmente superior a 150°C. A fin de minimizar la carbonización del modificador de acoplamiento la temperatura es preferentemente no superior a 200°C y especialmente no superior a 180°C. También es preferible que la reacción se lleve a cabo en presencia de un catalizador de esterificación tal como una sal metálica de un alcohol, por ejemplo, butilato de circonio.

15 Algunos de los modificadores de acoplamiento de fórmula 1 son nuevos. Por lo tanto, como un aspecto adicional de la divulgación, se proporciona un compuesto de fórmula 1 en la que A, X, Y, B y m son como se han definido anteriormente en el presente documento y n es de 1 a 5.

20 El modificador de acoplamiento puede recubrirse sobre la superficie del sólido particulado en cualquier fase conveniente en la preparación del composite. De esta manera, el sólido particulado puede recubrirse previamente con el modificador de acoplamiento o el modificador de acoplamiento puede añadirse a una mezcla de material polimérico y sólido particulado durante la preparación del composite.

25 Cuando el sólido particulado se recubre previamente con el modificador de acoplamiento, puede prepararse mezclando los dos componentes juntos en condiciones anhidras. Este mezclado puede estar acompañado por un proceso de desgaste por frotamiento para reducir el tamaño de partícula del sólido particulado. De manera alternativa, el modificador de acoplamiento puede aplicarse al sólido particulado en un vehículo líquido que puede ser un disolvente orgánico polar o no polar o una emulsión acuosa. El contacto entre el sólido particulado y el vehículo que contiene el modificador de acoplamiento puede implicar cualquier método conocido en la técnica, tal como inmersión o pulverización. A continuación, el sólido particulado recubierto puede separarse del disolvente orgánico por cualquier medio adecuado tal como filtración y puede eliminarse cualquier exceso de modificador de acoplamiento, cuando se desee, mediante lavado con un disolvente orgánico apropiado. Como una variante adicional, el sólido particulado recubierto puede obtenerse por evaporación del disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes adecuados son metanol, etanol, propanol, éter dietílico, acetona, metil etil cetona, acetato de etilo, benceno, tolueno, xileno, hexano, heptano, decalina, tetralina, cloroformo, cloruro de metileno y cloroformo.

35 Como un aspecto adicional de la presente divulgación, se proporciona una composición que comprende un sólido particulado y un modificador de acoplamiento de fórmula 1.

40 El mezclado del sólido particulado y el modificador de acoplamiento se llevan a cabo generalmente desde 20°C hasta la temperatura de descomposición de los modificadores de acoplamiento. Puede llevarse a cabo a presión atmosférica normal, pero también es posible una presión mayor o menor si esto ayuda a la distribución del modificador de acoplamiento en la superficie del sólido particulado.

45 Cuando el sólido particulado y el modificador de acoplamiento se mezclan en condiciones anhidras, el recubrimiento de superficie del sólido particulado se lleva a cabo preferentemente en presencia de aire u oxígeno ya que esto reduce la posibilidad de que modificador de acoplamiento experimente polimerización.

50 Cuando el sólido particulado se recubre con el modificador de acoplamiento en un vehículo, es preferible incluir un inhibidor de la polimerización tal como hidroquinona, metilhidroquinona, p-benzoquinona, naftoquinona o terc-butilcatecol o fenoles impedidos tales como 2,6-diterc butil fenol. Están disponibles fenoles impedidos bajo la marca comercial Irganox (Ciba Geigy). La cantidad de inhibidor de la polimerización es preferentemente no superior al 10%, más preferentemente no superior al 5% y especialmente no superior al 0,2% en base al peso del modificador de acoplamiento. También es preferible que la cantidad de inhibidor de la polimerización no sea inferior al 0,05% y especialmente no inferior al 0,2% en base al peso del modificador de acoplamiento.

55 La cantidad de modificador de acoplamiento recubierto sobre la superficie del sólido particulado está en gran medida en función de la naturaleza del sólido y su área superficial. Las cantidades preferentes de modificadores de acoplamiento son suficientes para proporcionar por lo menos una capa monomolecular del modificador de acoplamiento sobre el sólido particulado. Generalmente, la cantidad de modificador de acoplamiento no es superior al 20%, más preferentemente no superior al 6% y especialmente no superior al 2% en base al peso de sólido particulado. También es preferible que la cantidad de modificador de acoplamiento no sea inferior al 0,01%, más preferentemente no inferior al 0,2% y especialmente no inferior al 0,3% en base a la cantidad de sólido particulado.

65 Se ha descubierto que el sólido particulado recubierto con el modificador de acoplamiento es especialmente eficaz cuando se utiliza con materiales poliméricos termoplásticos, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno de alta densidad, polietilenos de media y baja densidad, polipropileno cristalino, copolímeros de bloque de etileno-propileno cristalinos, polibuteno, y poli-4-metil pent-1-eno; cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliestireno, poli

metil(met)acrilatos; poliamidas; poliacetales, poliésteres lineales, poliuretanos, polímeros de ABS incluyendo mezclas de los mismos y sus mezclas con elastómeros.

5 En el caso de polímeros termoplásticos es preferible mezclar por fusión el polímero, el sólido particulado y el modificador de acoplamiento en presencia de un generador de radicales libres tal como peróxido de dicumilo, 2, 5-dimetil-2,5-di (terc-butil peroxi)hexano, azobisisobutironitrilo, óxido de dibutilestaño y di(terc-butil peroxi isopropil)benzeno. Cuando el material polimérico ya contiene un generador de radicales libres, puede que no sea necesario añadir cantidades adicionales del generador de radicales libres. Se cree que el generador de radicales libres hace que el enlace etilénico del modificador de acoplamiento polimerice consigo mismo y/o el material polimérico.

De manera alternativa, el generador de radicales libres también puede estar ya presente en el material polimérico.

15 La cantidad de generador de radicales libres puede variar dentro de límites amplios, pero está presente preferentemente en cantidades del 1 al 100% en peso en base a la cantidad de modificador de acoplamiento. Preferentemente, la cantidad de generador de radicales libres no es superior al 70% y especialmente no superior al 50% en base al peso de modificador de acoplamiento.

20 Cuando el material polimérico que contiene el sólido particulado y el modificador de acoplamiento se aplica como un recubrimiento a una superficie sólida, la polimerización puede iniciarse mediante otros medios adecuados tales como radiación actínica o de haz de electrones, donde el composite también contiene un fotoiniciador apropiado.

25 La cantidad de sólido particulado en el composite que comprende el material plástico, el sólido particulado y el modificador de acoplamiento puede variar en un intervalo amplio y depende de la naturaleza del sólido particulado y el uso previsto del composite. Por lo general, la cantidad de sólido particulado es del 20 al 80% y especialmente del 20 al 60% en base a la cantidad del composite.

30 Considerando que generalmente resulta preferible recubrir el sólido particulado con el modificador de acoplamiento, a veces resulta más conveniente preparar previamente una mezcla de modificador de acoplamiento y material polimérico y utilizar una mezcla de este tipo para recubrir el sólido particulado. Este es especialmente el caso en el que la cantidad de modificador de acoplamiento es un componente relativamente pequeño del composite final.

35 De esta manera, como un aspecto adicional de la divulgación, se proporciona una composición que comprende un modificador de acoplamiento y un material polimérico. Preferentemente, la cantidad de modificador de acoplamiento es del 1 al 30% en peso en base a la cantidad de material polimérico. La mezcla puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado que sea apropiado para el estado físico del modificador de acoplamiento y el material polimérico. La mezcla combinada de material de acoplamiento y material polimérico puede contener un inhibidor de la polimerización o un catalizador de la polimerización, dependiendo de si es preferible añadir la mezcla combinada al sólido particulado, ya sea antes o después de la polimerización del modificador de acoplamiento.

40 La composición que comprende el modificador de acoplamiento y el material polimérico puede formularse con el sólido particulado de una manera similar a la descrita anteriormente en el presente documento para el modificador de acoplamiento y el sólido particulado. Esta composición puede tratarse a continuación como una "mezcla madre" y añadirse a material polimérico adicional en el momento de la formación de los artículos fabricados. La cantidad de "mezcla madre", que se mezcla con el material polimérico adicional puede variar a lo largo de límites amplios, dependiendo de la naturaleza del material polimérico y el sólido particulado, pero es preferentemente del 0,5 al 50% en base al peso total del composite final. Preferentemente, la cantidad de "mezcla madre" no es inferior al 10% y especialmente no inferior al 20% en base al peso total del composite. Aunque el material polimérico utilizado en la preparación de la "mezcla madre" puede diferir de la adición de material polimérico, es preferentemente el mismo. El uso de "mezclas madre" resulta especialmente útil cuando el material polimérico es polipropileno, polietileno, polietileno/polipropileno dieno, etil acetato de vinilo, policloropreno, polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, cloruro de polivinilo y especialmente caucho natural y sintético tal como elastómeros basados en butadieno como cauchos de butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo, polibutadieno, poliisopreno o caucho natural.

55 El composite puede contener otros adyuvantes que son comúnmente añadidos a compuestos tales como estabilizadores, absorbentes de UV, plastificantes, lubricantes, agentes de reticulación, aceleradores de reticulación, pigmentos, retardantes del fuego, agentes antiestáticos, agentes espesantes, agentes de soplado y agentes de liberación del molde.

60 Cuando el modificador de acoplamiento es un líquido, resulta ventajoso absorber el modificador sobre un sólido poroso ya que esto ayuda a distribuir uniformemente el modificador de acoplamiento en el material plástico, la mezcla madre o como una capa de recubrimiento para la carga. Ejemplos de sólidos porosos son polvos soplados tales como silicatos de calcio y aluminio, tierra de diatomeas y arcilla bentonita. El modificador de acoplamiento puede mezclarse con el sólido poroso mismo o puede añadirse al sólido poroso en un líquido orgánico, agua o en forma de emulsión. La cantidad de modificador de acoplamiento es preferentemente del 20 al 80% en base al peso del sólido poroso. El sólido poroso que contiene el modificador de acoplamiento puede añadirse al material plástico o

carga de la misma manera que el modificador de acoplamiento. La composición que comprende modificador de acoplamiento y sólido poroso puede contener también otros adyuvantes que se incluyen comúnmente en el composite final.

- 5 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos en los que todas las referencias son de partes en peso a menos que se exprese lo contrario.

Preparación de los modificadores de acoplamiento

10 Modificador 1 - 5-carboxipentilmaleimida

Esta se preparó de acuerdo con el Ejemplo 4 del documento EP 847.991.

- 15 Se suspendieron anhídrido maleico (80,4 partes, ex Aldrich 820 mM) y ácido 6-aminocaproico (60 partes, ex Aldrich 657 mM) en ácido acético glacial (400 ml) a 20°C. A continuación, se agitaron a reflujo los reactivos (130°C) durante 5 horas lo que dio una solución de color naranja claro. Esta solución se redujo en volumen por evaporación de parte del ácido acético. Después de enfriar a 20°C, se separó el producto como un sólido de color naranja que se recristalizó en agua (600 ml) para dar un sólido amarillo (33,6 partes, p.f. = 71-72°C).

- 20 La 2-carboxietilmaleimida y la 10-carboxidecilmaleimida se prepararon de manera similar.

Ejemplos 2 a 5

- 25 Se mezcló minuciosamente trihidrato de aluminio (39 partes de Alcan SF7E ex Alcan) con un modificador de acoplamiento como se enumera en la Tabla 1 que se presenta más adelante para dar aproximadamente 0,115 equivalentes molares/gm. A continuación, se combina la carga recubierta con resina de etil vinil acetato (26 partes, 1020 VN5 ex Elf Atochem) en un mezclador Brabender Plasti-Corder calentando en primer lugar la cámara de mezcla a 180°C antes de añadir la resina. Después de haber fundido la resina, se añadió la carga recubierta y se mezcló minuciosamente durante 10 minutos a 180°C. A continuación, se enfrió el composite y se dejó reposar durante 24 horas antes del prensado en caliente durante 10 minutos a 160°C para dar una lámina plana de aproximadamente 2 mm de espesor. A continuación se enfrió la lámina a 20°C y, después de dejar reposar durante 24 horas, se cortaron patrones con forma de probeta con una zona de agarre de aproximadamente 4 mm. La resistencia a la tracción y el alargamiento de estos patrones se midieron utilizando un tensiómetro Hounsfield H10 equipado con célula de carga de 1000N y extensómetro láser H500L. En la Tabla 1 se proporciona la resistencia a la tracción y alargamiento promedio de 6 muestras repetidas.

Tabla 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Modificador de Acoplamiento</u>	<u>Mequ/gm del modificador respecto a la carga</u>	<u>Resistencia a la Tracción</u>	<u>% de Alargamiento</u>
1	CEM	0,115	11,46	137,8
2	CPM	0,114	12,28	130,6
3	CDM	0,113	12,51	181,2
4	BCA	0,115	13,72	161,7
5	BCA*	0,115	15,44	159,1

Nota a pie de página para la Tabla 1

CEM es 2-carboxietilmaleimida

CPM es 5-carboxipentilmaleimida

CDM es 10-carboxidecilmaleimida

BCA es 2-carboxietilacrilato ex Bimax

\*El Ejemplo 5 es una repetición del Ejemplo 4 excepto porque el composite contenía el 0,06% en peso de peróxido de cumilo en base al peso de la carga que se añadió en la fase de combinación.

## REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende un material polimérico, un sólido particulado inorgánico y un modificador de acoplamiento de fórmula 1:

5



en la que

10 A es un resto que contiene un enlace etilénico de terminación con uno o dos grupos carbonilo adyacentes;

X es un enlace directo, O o N;

Y es alquileo  $C_{1-18}$  o alquilenilo  $C_{2-18}$ ;

B es alquileo  $C_{2-6}$ ;

15 m es de 1 a 4;

n es de 0 a 5;

siempre que cuando A contenga dos grupos carbonilo adyacentes al grupo etilénico, X sea N.

20 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el material polimérico está seleccionado de entre caucho, resinas y materiales plásticos.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que A-X- es el residuo de ácido acrílico.

25 4. Composición según la reivindicación 1, en la que A-X- es el residuo de maleimida.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que  $(O-B-CO)_n$  es el residuo de  $\delta$ -valerolactona o de  $\epsilon$ -caprolactona o una mezcla de los mismos.

30 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que n es cero.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el sólido particulado es una carga inorgánica.

35 8. Composición según la reivindicación 7, en la que la carga inorgánica es trihidrato de aluminio.

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el material polimérico es un polímero termoplástico.

40 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la cantidad de modificador de acoplamiento es no inferior al 0,01% y no superior al 10% en base a la cantidad de sólido particulado.

11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la cantidad de sólido particulado es del 20 al 80% en base a la cantidad de la composición.

45 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende adicionalmente un iniciador de la polimerización.

13. Composición según la reivindicación 1, en la que el sólido particulado se recubre previamente con el modificador de acoplamiento de fórmula 1.

50

14. Composición según la reivindicación 13, que comprende adicionalmente un inhibidor de la polimerización.

15. Composición según la reivindicación 1, en la que el sólido particulado se recubre con una mezcla preparada previamente del material polimérico y el modificador de acoplamiento de fórmula 1.

55

16. Composición según la reivindicación 1, en la que

A, X, Y, B y m son como se define en la reivindicación 1; y

n es de 1 a 5.