

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 230**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2012 PCT/EP2012/075927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13104497**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12812934 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2802627**

54 Título: **Sólido particulado, procedimiento para su producción, uso como carga y artículo asociado**

30 Prioridad:

09.01.2012 DE 102012100123

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

12.09.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WITTE, STEPHEN y
HERRMANN, WOLFRAM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 681 230 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

Sólido particulado, procedimiento para su producción, uso como carga y artículo asociado

5 La invención se refiere al campo de trabajo de los materiales de trabajo híbridos modernos a partir de materiales orgánicos e inorgánicos, concretamente en particular polímeros cargados con cargas oxídicas inorgánicas. Campos de aplicación importantes para polímeros elastoméricos de este tipo son neumáticos, correas de accionamiento, resortes de aire, cintas transportadoras, tubos flexibles y otros más.

10 Además de la elección del polímero, las cargas en elastómeros y otros polímeros son decisivas para las propiedades del material de trabajo terminado. Las cargas usadas con la mayor frecuencia en la técnica de los elastómeros son negros de carbón y ácidos silícicos. Mientras los negros de carbón son por regla general muy compatibles con los polímeros, esta propiedad no está presente en el caso de los ácidos silícicos y otros óxidos de metal y de semimetal usados correspondientemente debido a su superficie polar hidrófila. Además de las cargas, otros aditivos sirven para
15 mejorar las propiedades. El interés por materias primas para la producción de materiales de trabajo más eficientes es muy alto.

A los aditivos usados en el campo de trabajo pertenecen, entre otros, los peróxidos. Estos se utilizan como iniciadores de radicales y agentes de reticulación. Los productos semielaborados plásticos polimerizados, que en
20 primer lugar todavía pueden moldearse, se reticulan o endurecen tras el moldeo bajo la acción del calor. El peróxido utilizado para ello se necesita en una concentración relativamente reducida y debe estar distribuido lo mejor posible en la mezcla no endurecida. Igualmente deben distribuirse en la mezcla los aditivos adicionales y la carga. Por tanto, parece un objetivo interesante fijar un peróxido en la carga.

25 Por el documento WO 2005/061631 se conocen procedimientos, para unir nucleófilos a la superficie de partículas de compuestos oxídicos de metales y/o semimetales M sobre su superficie. Esto tiene lugar con alta eficiencia a través de la utilización de halogenuros de silicio SiX₄. En la superficie se configuran, partiendo de grupos M-O-H, grupos M-O-Si-X, cuyo halógeno puede sustituirse nucleofílicamente. Sin embargo, la incorporación de grupos peróxido a
30 través de compuestos de hidroperoxi de esta manera no es adecuada, dado que la unión ha demostrado ser inestable a la hidrólisis. En el caso de utilizar tales cargas en elastómeros se produce la escisión temprana del hidropéroxido en las mezclas base, lo que conduce a fenómenos de envejecimiento muy poco deseados.

Por el documento DE 2.247.885 se conocen compuestos de organosilicio con grupos peróxido en la molécula, que son ventajosos como agentes de adhesión para mejorar la unión de resinas orgánicas insaturadas, en particular
35 resinas de poliéster, a sustratos orgánicos. Los compuestos de organosilicio tienen la estructura general



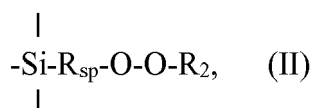
40 en la que R significa alquilo o fenilo, X significa un alcóxido, u otros, y R' y R'' significan restos orgánicos adicionales. Sin embargo, la silanización *in situ* conocida como tal de una carga con este agente de mejora de la adhesión falla en que las temperaturas necesarias en la mezcladora para la reacción de silanización descomponen prematuramente el peróxido.

45 Además, por el documento US 4216024 se conocen cargas modificadas en su superficie para composiciones poliméricas, disponiendo el modificador de la superficie de un grupo peróxido funcional. En una primera etapa se modifican las partículas con un organoalcoxilano con grupos vinilo, alilo o norbonilo y a continuación se oxidan con ozono.

50 Por el documento EP 2184325 se conocen composiciones de resina termoplásticas a partir de partículas de óxido metálico, cuyas superficies están modificadas con un peróxido, y una resina termoplástica. Los peróxidos orgánicos se acoplan a la superficie de la partícula mediante la reacción entre el grupo amino de un aminosilano, que está condensado con la superficie de la partícula, y un componente de peróxido orgánico, que dispone de un compuesto de carbono insaturado.

55 Por tanto, el objetivo de la invención consiste en indicar una carga oxídica inorgánica para polímeros y en particular elastómeros, en la que funcionalidades peróxido estén ancladas firmemente en la superficie de la carga, así como un procedimiento para su producción.

60 La invención se refiere a un sólido particulado a partir de ácido silícico, que está caracterizado porque presenta grupos peroxiorganosiloxano y los grupos peroxiorganosiloxano presentan la siguiente estructura II:



en la que R_{sp} es un grupo espaciador lineal o ramificado con estructura alifática, arílica o alifática/arílica mixta,

y R_2 es un grupo hidrocarbonado de enlace sencillo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferiblemente metilo (-CH₃), etilo (-CH₂-CH₃), n-propilo (-CH₂)₂-CH₃), isopropilo (-CH(CH₃)-CH₃), n-butilo (-CH₂)₃-CH₃), isobutilo (-CH₂-CH(CH₃)-CH₃), t-butilo (-C(CH₃)₃), 1,1-dimetilbencilo (-CH₂-C(CH₃)₂-C₆H₅), 1-metilbencilo (-CH₂-CH(CH₃)-C₆H₅), bencilo (-CH₂-C₆H₅), acetilo (-CO-CH₃), propanoilo (-CO-CH₂-CH₃), benzoilo (-CO-C₆H₅), m-clorobenzoilo (-CO-C₆H₄Cl) y p-clorobenzoilo (-CO-C₆H₄Cl), prefiriéndose especialmente metilo (-CH₃), t-butilo (-C(CH₃)₃), 1,1-dimetilbencilo (-CH₂-C(CH₃)₂-C₆H₅), acetilo (-CO-CH₃) y benzoilo (-CO-C₆H₅).

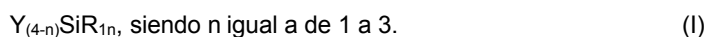
Un sólido particulado según la invención de este tipo se caracteriza por grupos peroxiorganosiloxano unidos superficialmente, que están unidos covalentemente a la superficie Si-O y pudieron proporcionarse por primera vez mediante los procedimientos especiales según esta invención.

Por "compuestos oxidicos inorgánicos" se entienden en general en este caso los ácidos silícicos. A este respecto son de especial importancia los ácidos silícicos precipitados y pirogénicos.

Por "funcionalización" en este caso se entiende una modificación química o fisicoquímica de la superficie de la partícula que tiene lugar en primera línea en la superficie de una partícula sólida. Con la funcionalización se pretende adaptar las partículas utilizadas como carga o como material compuesto en materiales de trabajo híbridos en cuanto a su aplicación en el respectivo propósito de uso y a este respecto dotarlas de propiedades especiales. Para ello se introducen grupos funcionales en la superficie, es decir determinados grupos químicos de la partícula de base se sustituyen, de modo que grupos unidos covalentemente, de los que no dispone la partícula de base, se anclan en la superficie. A esto no se opone que los sólidos porosos pueden estar parcialmente funcionalizados en el interior o en zonas superficiales más profundas o que puedan funcionalizarse cargas finamente dispersas y a continuación agregarse, de modo que en las mismas se encuentren igualmente grupos funcionales adicionalmente en el interior de las partículas.

Las partículas de base también pueden estar configuradas como denominadas partículas de núcleo-envuelta. A este respecto, un núcleo de cualquier material está recubierto por una envuelta sólida o una capa superficial de cobertura total de ácido silícico.

Por una "silanización" se entiende a continuación una funcionalización con organosilanos. A este respecto, los organosilanos presentan la estructura general I



A este respecto, R_1 representa el resto orgánico, que debe anclarse en la superficie de la partícula sólida oxidica inorgánica, y $Y_{(4-n)}$ representa al menos un grupo saliente hidrolizable, que reacciona formando enlaces covalentes con los grupos OH de la superficie del sólido. A este respecto, Y es independientemente entre sí un alquilo ramificado o no ramificado, preferiblemente C₁ a C₁₈, de manera especialmente preferible metilo (-CH₃), etilo (-CH₂-CH₃), isopropilo (-CH(CH₃)-CH₃), propilo (-CH₂)₂-CH₃) o alquilo C₄ a C₁₈,

un alcoxi ramificado o no ramificado, preferiblemente alcoxi C₁ a C₂₂ ramificado o no ramificado, de manera especialmente preferible metoxi (-O-CH₃), etoxi (-O-CH₂-CH₃), isopropoxi (-O-CH(CH₃)-CH₃), propoxi (-O-(CH₂)₂-CH₃), butoxi (-O-(CH₂)₃-CH₃), pentoxi (-O-(CH₂)₄-CH₃), hexoxi (-O-(CH₂)₅-CH₃) o alcoxi C₇ a C₂₂,

un alqueniloxi C₂ a C₂₅ ramificado o no ramificado, preferiblemente alqueniloxi C₄ a C₂₀,

un ariloxi C₆ a C₃₅, preferiblemente ariloxi C₉ a C₃₀, de manera especialmente preferible feniloxi (-O-C₆H₅),

un grupo alquilariloxi C₇ a C₃₅ ramificado o no ramificado, preferiblemente benciloxi (-O-CH₂-C₆H₅) o 2-feniletexi (-O-(CH₂)₂-C₆H₅),

un grupo arilaquiloxi C₇ a C₃₅ ramificado o no ramificado, preferiblemente toliloxi (-O-C₆H₄-CH₃),

un halogenuro, preferiblemente cloruro o bromuro, de manera especialmente preferible cloruro,

un grupo alcoxialcoxi de fórmula general -O-R'-O-R", en la que R' y R" pueden ser independientemente entre sí un grupo hidrocarbonado ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferiblemente metilo (-CH₃) o metileno (-CH₂-), etilo (-CH₂-CH₃) o etileno (-CH₂-CH₂-), propilo (-CH₂)₂-CH₃) o propileno (-CH₂)₃-),

una amina de fórmula general -NR₂, en la que R son independientemente entre sí H, un grupo hidrocarbonado ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático

mixto, preferiblemente un grupo alquilo alifático con C₁ a C₆, de manera especialmente preferible metilo (-CH₃), etilo (-CH₂-CH₃), propilo (-CH₂)₂-CH₃, isopropilo (-CH(CH₃)-CH₃) o butilo (-CH₂)₃-CH₃,

5 un oxicarbonilo de fórmula general -O-CO-R, en la que R es H, un grupo hidrocarbonado ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferiblemente un grupo alquilo alifático con C₁ a C₆, de manera especialmente preferible metilo (-CH₃), etilo (-CH₂-CH₃), propilo (-CH₂)₂-CH₃, isopropilo (-CH(CH₃)-CH₃) o butilo (-CH₂)₃-CH₃.

10 De estos se preferiblemente extremadamente metoxi (-O-CH₃), etoxi (-O-CH₂-CH₃), isopropoxi (-O-CH(CH₃)-CH₃) y propoxi (-O-(CH₂)₂-CH₃). Las silanizaciones están como tal ampliamente descritas en la bibliografía y por tanto no es necesario explicarlas más detalladamente en el presente documento.

15 La formación de los compuestos de siloxano tiene lugar de manera mecanística en dos etapas, la reacción primaria y la secundaria. Durante la reacción primaria tiene lugar la reacción del silano organofuncional con los grupos silanol del sólido, del ácido silícico, escindiéndose los grupos hidrolizables del silano. En la reacción secundaria tiene lugar un entrecruzamiento de las moléculas de silano inmovilizadas sobre la superficie. La reacción secundaria tiene lugar más lentamente que la reacción primaria. Mediante valores de pH ácidos o básicos pueden acelerarse ambas reacciones. Igualmente, una concentración de agua aumentada en el disolvente orgánico conduce a una aceleración de la reacción.

20 La carga puede hacerse reaccionar con el silano organofuncional según tres métodos diferentes:

- procedimiento *in situ*: el silano organofuncional se añade a la mezcla de caucho o al polímero que debe dotarse de carga en una mezcladora durante la fase de dispersión de la carga (temperatura de reacción preferida: de 140 a 160°C)

- procedimiento en húmedo: a una suspensión acuosa de carga se le añade el silano y a continuación se hace reaccionar a temperatura elevada (temperatura de reacción preferida: 80°C)

30 - procedimiento en seco: en una mezcladora se mezclan entre sí carga y silano y a continuación se hacen reaccionar a temperatura elevada (temperatura de reacción preferida: 120°C)

35 De las condiciones se obtiene que la incorporación de grupos peroxi no puede tener lugar a través de una silanización *in situ*, como es habitual en la técnica de los elastómeros, con peroxisilanos. Por tanto, la solución del objetivo comprende además procedimientos especiales, que se explican más detalladamente a continuación.

Mediante los procedimientos se obtienen sólidos oxídicos inorgánicos adecuados en general como carga, que presentan preferiblemente grupos peroxiorganosiloxano con la siguiente estructura II:



40 en la que R_{sp} es un grupo espaciador con estructura alifática, arílica o alifática/arílica mixta. Sirve únicamente como separados entre partículas de carga y la funcionalidad peróxido. Una definición exacta y ejemplos de grupos espaciadores se proporcionan en la descripción de las diferentes variantes de síntesis.

45 R₂ es un grupo hidrocarbonado de enlace sencillo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferiblemente metilo (-CH₃), etilo (-CH₂-CH₃), n-propilo (-CH₂)₂-CH₃, isopropilo (-CH(CH₃)-CH₃), n-butilo (-CH₂)₃-CH₃, isobutilo (-CH₂-CH(CH₃)-CH₃), t-butilo (-C(CH₃)₃), 1,1-dimetilbencilo (-CH₂-C(CH₃)₂-C₆H₅), 1-metilbencilo (-CH₂-CH(CH₃)-C₆H₅), bencilo (-CH₂-C₆H₅), acetilo (-CO-CH₃), propanoílo (-CO-CH₂-CH₃), benzoílo (-CO-C₆H₅), m-clorobenzoílo (-CO-C₆H₄Cl) y p-clorobenzoílo (-CO-C₆H₄Cl). Se prefieren especialmente metilo (-CH₃), t-butilo (-C(CH₃)₃), 1,1-dimetilbencilo (-CH₂-C(CH₃)₂-C₆H₅), acetilo (-CO-CH₃) y benzoílo (-CO-C₆H₅).

55 El sólido particulado modificado contiene los grupos peroxiorganosiloxano unidos covalentemente a su superficie.

60 Pruebas han demostrado que existe un verdadero enlace covalente conservando la funcionalidad peróxido. Los grupos peróxido injertados son estables a 100°C durante un cierto tiempo. Solo a temperaturas de desde 160 hasta 180°C se inicia una descomposición. La función peróxido es activa de la manera deseada como aditivo de peróxido. Existe la acción deseada dentro de la mezcla de polímero-carga y mediante la escisión radicalaria del peróxido de la carga tiene lugar adicionalmente un enlace covalente directo entre la carga y el polímero. Esto se manifiesta en resistencias a la tracción superiores, valores de tensión superiores, resistencias al desgaste superiores, restos de deformación por presión menores y en aplicaciones de neumáticos en una menor resistencia a la rodadura.

Debido a la menor fricción interna se produce además un menor desarrollo de calor. Dichos efectos positivos aparecen en comparación con cargas no modificadas mezcladas en la misma cantidad.

5 Como temperaturas de descomposición para las partículas descritas se pretenden temperaturas de entre 100°C y 220°C. A este respecto se prefieren especialmente temperaturas de descomposición de entre 160°C y 180°C.

10 En las variantes de síntesis de la invención descritas a continuación se silaniza en primer lugar la superficie de la carga y solo a continuación se introduce la funcionalidad peróxido deseada. Dado que la silanización no se realiza *in situ* en la mezcladora, puede partirse además de un producto más homogéneo. Las cargas silanizadas dotadas de funcionalidades peróxido obtenidas pueden formar enlaces covalentes con el polímero. A este respecto, las cargas descritas no dependen de enlaces múltiples u otros grupos funcionales del polímero. Básicamente pueden formar enlaces covalentes con cada polímero reticulable peroxídicamente. Una ventaja adicional es que los grupos peróxido injertados provocan debido a una sobrerreticulación local en la partícula de carga un aumento del módulo más lento entre el polímero y la carga. Esto tiene una influencia positiva sobre las propiedades físicas y dinámicas del material de trabajo terminado. Por lo demás, las cargas descritas pueden almacenarse bien, son insensibles a la hidrólisis y son estables a las temperaturas de mezclado habituales.

20 Según un primer aspecto de la invención, el sólido oxídico inorgánico particulado adecuado como carga se produce según la invención con un procedimiento, en el que la carga se silaniza con un organosilano, que contiene un grupo saliente que puede sustituirse nucleofílicamente, sustituyéndose el grupo saliente en una etapa posterior por un compuesto de hidroperoxi, con ayuda de una base y más preferiblemente con ayuda de un catalizador de transferencia de fase.

25 Como silanos organofuncionales se requieren para este procedimiento aquellos que, además de los grupos hidrolizables necesarios para la unión a la carga (formación de siloxano), presenta un resto alifático con un grupo saliente que puede sustituirse nucleofílicamente, en la medida de lo posible terminal.

Por consiguiente, las etapas de procedimiento para este procedimiento según la variante 1 son:

- 30 - silanizar el sólido particulado con un organosilano, que por cada molécula contiene al menos un grupo saliente que puede sustituirse nucleofílicamente, o proporcionar un sólido silanizado de esta manera,
- hacer reaccionar el sólido durante la silanización en una reacción en un solo recipiente o hacer reaccionar el producto de silanización (de manera catalizada por bases) con un compuesto de hidroperoxi.

35 Naturalmente, para la silanización de una carga de base es indiferente usar una carga ya silanizada, que está disponible comercialmente hoy en día en muchas modificaciones.

40 Para el grupo saliente que puede sustituirse nucleofílicamente son adecuados los siguientes restos: grupos salientes de yoduro, bromuro, cloruro, fluoruro, hidróxido, cianuro, hidrogenosulfato (HSO_4^-), triflato (CF_3SO_3^-), metilsulfato (CH_3SO_4^-), mesilato (CH_3SO_3^-), tosilato ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$), carboxilato (RCO_2^-), amida (R_2N^-), tiolato (RS^-) o alcoholato (RO^-) siendo en cada caso R independientemente entre sí H, un grupo hidrocarbonado de enlace sencillo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferiblemente metilo ($-\text{CH}_3$), etilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), n-propilo ($-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$), isopropilo ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$), n-butilo ($-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), isobutilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$), t-butilo ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), n-pentilo ($-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$), n-hexilo ($-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3$), de manera especialmente preferible H, metilo ($-\text{CH}_3$), etilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$) o n-propilo ($-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$).

50 Grupos salientes preferidos son grupos salientes de yoduro, bromuro, cloruro, hidróxido, hidrogenosulfato (HSO_4^-), metilsulfato (CH_3SO_4^-), triflato (CF_3SO_3^-), mesilato (CH_3SO_3^-) y tosilato ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$), prefiriéndose especialmente los grupos salientes de yoduro, bromuro y cloruro.

55 Como grupos hidrolizables para el enlace covalente del silano a la carga son adecuados todos los grupos habituales para reacciones de silanización y conocidos para el experto en la técnica y ya definidos anteriormente. Ejemplos de estos son grupos metoxi y etoxi.

Como grupos espaciador (R_{Sp}) en el átomo de Si se recomienda un grupo hidrocarbonado C_3 a C_{30} con doble enlace no ramificado, saturado, mono- o poliinsaturado, alifático o alifático/aromático mixto, con un grupo saliente dispuesto de manera terminal.

60 Grupos espaciadores preferidos son los alcanodiilos no ramificados $-(\text{CH}_2)_x-$ siendo $x =$ de 3 a 30, de estos se prefieren especialmente $-(\text{CH}_2)_x-$ siendo $x =$ de 8 a 16.

Como compuestos de hidroperoxi se prefieren hidroperóxidos o ácidos peroxicarboxílicos de estructura general III:

65 $\text{R}_3\text{-O-O-H}$ (III)

5 R_3 es a este respecto un grupo hidrocarbonado de enlace sencillo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferiblemente metilo ($-\text{CH}_3$), etilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), n-propilo ($-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$), isopropilo ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$), n-butilo ($-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), isobutilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$), t-butilo ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,1-dimetilbencilo ($-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 1-metilbencilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5$), bencilo ($-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), acetilo ($-\text{CO-CH}_3$), propanoilo ($-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$), benzoilo ($-\text{CO-C}_6\text{H}_5$), m-clorobenzoilo ($-\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) y p-clorobenzoilo ($-\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$). Se prefieren especialmente metilo ($-\text{CH}_3$), t-butilo ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,1-dimetilbencilo ($-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$), acetilo ($-\text{CO-CH}_3$) y benzoilo ($-\text{CO-C}_6\text{H}_5$), o aquellos que forman los radicales representados en la figura 1.

10 La base debe elegirse de tal manera que posibilite la sustitución nucleofílica catalizada por bases, es decir en el caso de los compuestos de hidroperoxi usados preferiblemente que la desprotone. Bases preferidas son los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. De estos se prefieren especialmente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

15 Además se prefiere realizar la sustitución con peróxido en el silano como catálisis por transferencia de fase. El catalizador de transferencia de fase se usa para pasar el anión del compuesto de hidroperoxi a la fase orgánica. Catalizadores de transferencia de fase adecuados son compuestos de tetraalquilamonio (por ejemplo Bu_4NHSO_4), sales de fosonio, compuestos de onio y polietilenglicoles.

20 Los parámetros de procedimiento, temperatura, duración de la reacción, concentraciones de eductos y disolventes deben adaptarse por parte del experto en la técnica a los requisitos.

25 En un perfeccionamiento de la invención está previsto que al mismo tiempo con la reacción con el compuesto de hidroperoxi o a continuación, se lleve a cabo una reacción con al menos un nucleófilo adicional, seleccionado preferiblemente del grupo de los alcoholes, aminas, tioles o ácidos carboxílicos, para en lugar de o además de los grupos peroxi enlazar covalentemente grupos funcionales adicionales a la superficie del sólido. Esta variante de procedimiento adicional es posible para los tres de los procedimientos ilustrados todavía parcialmente a continuación. La carga puede obtener de este modo propiedades adicionales, que son ventajosas para determinadas aplicaciones.

30 Nucleófilos adecuados son compuestos de fórmula general IV



35 en la que Nu designa el grupo nucleófilo, R_4 designa una agrupación de átomos orgánicos y X designa un grupo funcional. Los grupos nucleófilos pueden ser grupos alcohol ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$), tiol ($-\text{SH}$) o carboxilo ($-\text{COOH}$). Se prefieren grupos alcohol ($-\text{OH}$) o amino ($-\text{NH}_2$). X es un grupo metilo ($-\text{CH}_3$), etenilo ($-\text{C}=\text{CH}_2$), etinilo ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), tiol ($-\text{SH}$), amino ($-\text{NH}_2$), hidroxilo ($-\text{OH}$), carboxilo ($-\text{COOH}$), epoxi, acrilato o metacrilato terminal. Se prefieren grupos metilo ($-\text{CH}_3$), etenilo ($-\text{C}=\text{CH}_2$), tiol ($-\text{SH}$), amino ($-\text{NH}_2$), acrilato o metacrilato. R_4 es un grupo hidrocarbonado de enlaces múltiples ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto. El grupo hidrocarbonado puede contener cadenas laterales y/o heteroátomos.

40 Grupos espaciadores (R_{Sp}) preferidos son los alcanodiilos no ramificados $-(\text{CH}_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 30, prefiriéndose especialmente de estos $-(\text{CH}_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 12.

45 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento de producción adicional con las siguientes etapas:

- 50 - silanizar el sólido particulado con un organosilano, que está capacitado para la condensación con un cloruro de ácido di- o polifuncional, en particular un aminoalquilsilano, carboxialquilsilano o hidroxialquilsilano, o proporcionar una carga silanizada de esta manera
- hacer reaccionar el producto de silanización con el cloruro de ácido formando una amida, un anhídrido o un éster;
- 55 - hacer reaccionar el producto obtenido de ello con un compuesto de hidroperoxi.

60 En este procedimiento, el enlace covalente de los grupos peroxi tiene lugar con ayuda de organosilanos, que pueden formar enlaces covalentes con cloruros de ácido orgánico. Estos tienen que ser a su vez al menos bifuncionales para el procedimiento. En el caso de más de una función cloruro de ácido por molécula, se une por un lado el enlace covalente con el silano y por otro lado se conservan las funcionalidades cloruro de ácido reactivas en la superficie. Estas pueden hacerse reaccionar en una etapa adicional con compuestos de hidroperoxi, prefiriéndose los mismos compuestos de hidroperoxi que ya se indicaron anteriormente.

65 Como silanos organofuncionales, que pueden formar enlaces covalentes con cloruros de ácido orgánico se utilizan preferiblemente aquellos que presentan en el espaciador (R_{Sp}) una funcionalidad amino, carboxilo o hidroxilo preferiblemente terminal. La silanización tiene lugar en las condiciones habituales, preferiblemente de manera

catalizada y con los grupos hidrolizables habituales ya mencionados anteriormente, que unen el átomo de silicio a través de un puente de oxígeno a la carga. Como grupo espaciador (R_{Sp}) entre el átomo de Si y la funcionalidad amino, carboxilo o hidroxilo dispuesta preferiblemente de manera terminal se recomienda un grupo hidrocarbonado C_1 a C_{30} con doble enlace ramificado o no ramificado, saturado, mono- o poliinsaturado, alifático o alifático/aromático mixto. Grupos espaciadores (R_{Sp}) preferidos son los alcanodiilos no ramificados $-(CH_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 30, prefiriéndose especialmente de estos $-(CH_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 12.

Como reactivos de acoplamiento son concebibles todos los cloruros de ácido orgánico, que presentan al menos dos funciones cloruro de ácido por molécula. A este respecto, los grupos cloruro de ácido pueden estar unidos entre sí en el caso del cloruro de oxalilo directamente o mediante restos. Restos adecuados entre los grupos cloruro de ácido son grupos hidrocarbonados con enlaces múltiples ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos. Se prefieren los alcanodiilos no ramificados $-(CH_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 12, prefiriéndose especialmente de estos $-(CH_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 6.

Ejemplos de reactivos de acoplamiento especialmente preferidos son cloruro de oxalilo $((COCl)_2)$, dicloruro del ácido malónico $(COCl-CH_2-COCl)$, cloruro de succinilo $(COCl-(CH_2)_2-COCl)$, dicloruro del ácido fumárico $(COCl-CH=CH-COCl)$, dicloruro del ácido maleico $(COCl-CH=CH-COCl)$, cloruro de glutarilo $(COCl-(CH_2)_3-COCl)$, cloruro del ácido adipico $(COCl-(CH_2)_4-COCl)$, dicloruro del ácido 1,3-benzenodicarboxílico $(C_6H_4(COCl)_2)$, dicloruro del ácido 1,4-benzenodicarboxílico $(C_6H_4(COCl)_2)$ y tricloruro del ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico $(C_6H_3(COCl)_3)$. Estos se representan otra vez en la figura 2.

El procedimiento pueden modificarse de tal manera que, además de los compuestos de hidroperoxi, se ofrezcan (al mismo tiempo o secuencialmente) otros nucleófilos (por ejemplo aminas, tioles, ácidos carboxílicos o alcoholes), para reaccionar con el cloruro de ácido. De esta manera pueden unirse covalentemente un gran número de los más diversos compuestos o funcionalidades a la superficie de manera estable a la hidrólisis. Estos grupos adicionales sirven para modificar la superficie límite entre la carga y el polímero en el caso de utilizar el material sólido así obtenido en materiales híbridos o plásticos reforzados. La superficie límite de ambos materiales y el modo de interacción influyen de manera decisiva en las propiedades del material objetivo. De esta manera puede influirse en las polaridades y diferencia de polaridad en los materiales.

Nucleófilos adecuados son compuestos de fórmula general IV



en la que Nu designa el grupo nucleófilo, R_4 designa una agrupación de átomos orgánicos y X designa un grupo funcional. Los grupos nucleófilos pueden ser grupos alcohol $(-OH)$, amino $(-NH_2)$, tiol $(-SH)$ o carboxilo $(-COOH)$. Se prefieren los grupos alcohol $(-OH)$ o amino $(-NH_2)$. X es un grupo metilo $(-CH_3)$, etenilo $(-C=CH_2)$, etinilo $(-C\equiv CH)$, tiol $(-SH)$, amino $(-NH_2)$, hidroxilo $(-OH)$, carboxilo $(-COOH)$, epoxi, acrilato o metacrilato terminal. Se prefiere los grupos metilo $(-CH_3)$, etenilo $(-C=CH_2)$, tiol $(-SH)$, amino $(-NH_2)$, acrilato o metacrilato. R_4 es un grupo hidrocarbonado con enlaces múltiples ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos. El grupo hidrocarbonado puede contener cadenas laterales y/o heteroátomos.

Grupos espaciadores (R_{Sp}) preferidos son los alcanodiilos no ramificados $-(CH_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 30, prefiriéndose especialmente de estos $-(CH_2)_x-$ siendo $x =$ de 1 a 12.

La reacción entre el sólido modificado con cloruro de ácido y el compuesto de hidroperoxi se realiza preferiblemente en un medio básico. Las bases utilizadas (por ejemplo trietilamina, piridina, ...) sirven para captar el HCl generado y desplazar el equilibrio de reacción al lado de los productos. La utilización de las bases es opcional. Toda la síntesis debe realizarse sin agua.

Los parámetros de procedimiento, presión, temperatura, concentración, duración de la reacción deben adaptarse por el experto en la técnica en analogía con los procedimientos conocidos para las reacciones parciales.

Un procedimiento adicional según un tercer aspecto de la presente invención comprende las siguientes etapas de procedimiento:

- silanizar el sólido particulado con un acriloxi-, metacriloxi- o epoxisilano o proporcionar una carga silanizada de esta manera;
- hacer reaccionar el sólido durante la silanización en una reacción en un solo recipiente o hacer reaccionar el producto de silanización (de manera catalizada por bases) con un compuesto de hidroperoxi.

En esta variante de procedimiento se silaniza previamente el sólido en primer lugar con un acriloxi- o metacriloxisilano, pudiendo actuar los acrilatos como coactivadores. Esto tiene la ventaja de que en el caso de una reacción incompleta, los grupos acrilato sin reaccionar también pueden interactuar con el polímero. En la etapa

posterior el anión peroxi se suma al doble enlace pobre en electrones del silano y se incorpora así covalentemente en la superficie.

5 Los grupos hidrolizables de los acriloxi- o metacriloxisilanos son los mismos que los descritos anteriormente. También el espaciador (R_{sp}) es el mismo que el descrito en el primer aspecto de la invención (página 10). Ejemplos de silanos adecuados son 3-(metacriloxi)propiltrimetoxisilano o 3-(acriloxi)propiltrimetoxisilano. Como compuestos de hidropoxi se utilizan igualmente los ya descritos anteriormente.

10 En una forma de realización preferida, la unión de los peróxidos se cataliza por transferencia de fase.

En lugar de los acriloxi- o metacriloxisilanos, según un aspecto adicional de la invención pueden utilizarse epoxisilanos, siendo también en este caso los grupos hidrolizables y el espaciador (R_{sp}) los mismos que en el primer aspecto de la invención. En esta variante, el anión peroxi se suma en una apertura de anillo al grupo epoxi. Se obtiene a su vez un enlace covalente del grupo peroxi sobre la superficie. A este respecto, los grupos obtenidos son en cada caso grupos peroxiorganosiloxano, que están anclados en la superficie del sólido.

Como epoxisilanos pueden usarse por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano o 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano.

20 El sólido particulado según la invención puede usarse básicamente siempre como carga, cuando en la mezcla que debe polimerizarse o que debe reticularse se utiliza un peróxido como aditivo, como en la polimerización por radicales con peróxido y la reticulación por radicales con peróxido. En el caso de usar concentraciones correspondientemente altas del sólido particulado según la invención, este puede sustituir incluso completamente el peróxido utilizado como aditivo. Para estos fines de aplicación se desarrollaron preferiblemente los sólidos particulados según la invención, de modo que son especialmente adecuados para ello. No se descarta el uso simultáneo de otros aditivos habituales junto con la carga funcionalizada según esta invención. Tales aditivos los conoce el experto en la técnica, de modo que no se mencionan detalladamente en este caso.

30 Como polímeros o elastómeros de las mezclas poliméricas o elastómeros, en los que el sólido particulado según la invención puede usarse como carga, pueden usarse por tanto todos los polímeros o elastómeros conocidos por el experto en la técnica.

35 La invención comprende también una mezcla polimérica reticulable en caliente, en particular una mezcla de caucho, que contiene un sólido particulado según la invención. A este respecto, el sólido particulado se usa dentro de la mezcla como carga, tal como ya se describió anteriormente.

40 La invención comprende además artículos poliméricos o elastoméricos técnicos, que contienen un sólido particulado unido al polímero o elastómero según una de las reivindicaciones 1 o 2. Tales artículos son en particular neumáticos, partes de neumáticos, correas, partes de correas, resortes de aire, cintas transportadoras, tubos flexibles y juntas de estanqueidad, así como todas las demás partes y componentes, que se produjeron a partir de la mezcla polimérica reticulable en caliente según la invención o usando conjuntamente esta mezcla.

45 A continuación se explicará más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización, que deben servir únicamente para ilustrar los diferentes modos de proceder y posibles productos, sin limitar la generalidad de la invención descrita anteriormente.

Ejemplo de síntesis 1 (silanización de peroxialquilo en dos etapas) según el aspecto 1:

50 Etapa 1: se dispersaron 15 g del ácido silícico precipitado Ultrasil® VN3 en 450 ml de tolueno. La suspensión se calentó hasta 80°C. Con agitación se añadieron 4,68 ml de DBU y 8,73 ml de bromoundeciltrimetoxisilanos en dicha secuencia a la suspensión. La mezcla básica se agitó durante 2 h a 80°C. Tras el enfriamiento se separó por frita la mezcla de reacción a través de una frita P4 y se lavó la torta de filtración varias veces con etanol. El sólido obtenido se secó a vacío.

55 El porcentaje de carbono del ácido silícico silanizado se determinó como $w(C) = 7,3\%$ por medio de análisis elemental. Esto corresponde a una ocupación superficial teórica de 0,55 mmol de silano por gramo de ácido silícico.

60 Etapa 2: A 30 ml de THF se añadieron 0,174 g de KOH pasado por el mortero, 0,105 g de $Bu_4NH_4SO_4$ y 0,48 ml de hidropéroxido de terc-butilo (al 70% en H_2O) a TA con agitación. A esta mezcla se le añadieron 0,75 g del ácido silícico silanizado previamente de la etapa 1. La mezcla básica se calentó durante 2 h con agitación hasta 50°C. Tras el enfriamiento se separó por frita la mezcla de reacción a través de una frita P4 y se lavó dos veces con 30 ml de agua, dos veces con 30 ml de una mezcla de agua/THF (1:1), dos veces con 30 ml de agua y finalmente cuatro veces con 30 ml de THF. El sólido obtenido se secó a vacío.

Caracterización del producto

65

Por medio de valoración yodométrica con exclusión de oxígeno se determinó la concentración de peróxido de las partículas de carga sintetizadas. La valoración dio como resultado una concentración de peróxido de 0,30 mmol de grupos peróxido por gramo de carga. Esto corresponde a un rendimiento del 55%.

- 5 Mediante la funcionalización superficial pueden producirse pérdidas en la superficie BET. Para las partículas de carga sintetizadas se determinaron superficies BET de hasta 170 m²/g, teniendo el material de partida una superficie BET de 175 m²/g.

- 10 Para determinar la temperatura de descomposición de la funcionalidad peróxido formada, se realizó una DSC de las partículas de carga sintetizadas. Como valor ciego se midió además el ácido silícico silanizado previamente en la etapa 1. Se muestra que en el ácido silícico silanizado previamente con el bromoalquilsilano no puede encontrarse ninguna señal exotérmica. Por el contrario, tras la reacción descrita en la etapa 2 puede identificarse una señal exotérmica clara en el intervalo de desde aproximadamente 170 hasta 180°C. Con ello, la temperatura de descomposición para los grupos peróxido injertados está en el intervalo deseado, habitual para reticulaciones peroxidicas, y las partículas de carga sintetizadas pueden mezclarse sin problemas en polímeros. La alta temperatura de descomposición es una prueba del enlace covalente del peróxido, dado que la temperatura de descomposición del hidroperóxido utilizado asciende únicamente a aproximadamente 90°C.

- 20 Las partículas de carga producidas en la etapa 2 se estudiaron por medio de termodesorción. A este respecto, en primer lugar se pesó algo de muestra y se atemperó en una corriente de helio durante 15 min hasta 100°C. Una parte definida del material congelado a este respeto en una trampa criogénica se estudió entonces por medio de GC/MS. A continuación se atemperó la misma muestra durante 15 min más a 180°C y se congeló de nuevo y después se analizó.

- 25 A 100°C se detectaron únicamente algo de disolvente y una pequeña cantidad de terc-butanol, que procede del grupo peróxido. Esto muestra que los grupos peróxido injertados son estables a 100°C durante un cierto tiempo y se descomponen solo ligeramente.

- 30 A 180°C se detectaron de nuevo disolvente, BHT contenido en el mismo y un fragmento del catalizador de transferencia de fase. Además de estas impurezas se detectó de nuevo terc-butanol en una concentración muy aumentada. El fuerte aumento de la señal de terc-butanol muestra que a 180°C ha tenido lugar una descomposición del peróxido injertado. Por consiguiente, puede demostrarse directamente la formación satisfactoria de la funcionalidad peróxido sobre la superficie de ácido silícico.

35 Unión de carga-polímero

- 40 Para estudiar la unión de polímero sobre el ácido silícico descrito en la etapa 2 se realizó un análisis de caucho ligado (*bound rubber*). A este respecto, como referencias sirven Ultrasil® VN3 sin tratar y Ultrasil® VN3 silanizado previamente con Dynasytan® Octeo, para reproducir la influencia de la hidrofobización del ácido silícico. De las cargas se mezclaron en cada caso 10 phr en un EPDM amorfo (BUNA EPG 3440) sobre un cilindro. A las mezclas no se le añadió ningún agente de reticulación. Para que el ácido silícico funcionalizado pudiese reaccionar con el polímero, se calentaron las mezclas durante 20 min a 180°C. El contenido de caucho ligado se determinó tanto en las mezclas brutas como en las solapas calentadas.

- 45 Para determinar el caucho ligado, de las mezclas se añadieron en cada caso 1,5 g de material cortado en trozos pequeños (dados con aproximadamente 2 mm de longitud de canto), ciclohexano, y se calentó durante 16 h en baño ultrasónico a reflujo. Las suspensiones obtenidas se centrifugaron (10000 rpm, 30 min) se llevaron de nuevo a ciclohexano y entonces se centrifugaron de nuevo. Las partículas de carga obtenidas se secaron durante la noche en una estufa de secado a 85°C y a continuación se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) tanto de las materias primas como de las partículas de carga extraídas.

- 50 El TGA de las cargas antes del mezclado muestra que la pérdida de material en Ultrasil® VN3 sin tratar era como era de esperar la menor y es atribuible a la evacuación de agua. En los ácidos silícicos, las diferentes longitudes de cadena se reflejan en las pérdidas de masa y coinciden con los resultados del análisis de carbono.

- 55 Las partículas de carga extraídas de mezclas brutas muestran todas las pérdidas de masa, que se encuentran aproximadamente al mismo nivel. Las partículas de carga funcionalizadas con peróxido no muestran en la mezcla bruta ningún efecto modificador con respecto a las referencias. En la DSC sigue siendo también claramente visible la señal exotérmica para los grupos peróxido.

- 60 Las pérdidas de masa de las partículas de carga extraídas del Ultrasil® VN3 sin tratar y del Ultrasil® VN3 silanizado previamente con Dynasytan® Octeo a partir de las mezclas calentadas se encuentran al mismo nivel que las de las mezclas brutas. A diferencia de esto, en las partículas de carga funcionalizadas con peróxido puede verse un claro aumento (20%) de la pérdida de masa. La señal exotérmica observada todavía en las mezclas brutas en la DSC tampoco está ya presente en este caso. De esto puede deducirse que los grupos peróxido han conducido a una unión del polímero.

65

Por tanto, las partículas de carga con funcionalidades peróxido injertadas covalentemente pueden reaccionar con polímeros reticulables o “vulcanizables” y unir estos de manera firme en su superficie. De este modo pueden mejorarse las propiedades físicas y dinámicas de los vulcanizados.

5 **Ejemplo de síntesis 2 (silanización de peroxiorganilo en tres etapas a través de amina/cloruro de ácido) según el aspecto 2:**

10 Etapa 1: Se dispersaron 15 g del ácido silícico precipitado Ultrasil® VN3 en 450 ml de tolueno. La suspensión se calentó hasta 80°C. Con agitación se añadieron 4,68 ml de DBU y 4,74 ml de aminopropiltrimetoxisilano en dicha secuencia a la suspensión. La mezcla básica se agitó durante 2 h a 80°C. Tras el enfriamiento se separó por frita la mezcla de reacción a través de una frita P4 y se lavó la torta de filtración varias veces con etanol. El sólido obtenido se secó a vacío.

15 El porcentaje de carbono del ácido silícico silanizado se determinó como $w(C) = 4,0\%$ por medio de análisis elemental. Esto corresponde a una ocupación superficial teórica de 1,11 mmol de silano por gramo de ácido silícico.

20 Etapa 2: Bajo una atmósfera protectora (Ar) se dispusieron previamente en un matriz calentado 1,5 g del ácido silícico silanizado previamente en la etapa 1 y se dispersaron en 20 ml de DCM absoluto. A esto se le añadieron 1,18 ml de tricloruro del ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico. La mezcla de reacción se calentó durante 16 h en baño ultrasónico a reflujo. Tras el enfriamiento se separó por frita la mezcla de reacción a través de una frita P4 y se lavó cinco veces con en cada caso 20 ml de DCM absoluto, manteniéndose en este caso también las condiciones de gas protector de manera permanente. El sólido obtenido se secó durante 2 h a 10^{-2} mbar.

25 Etapa 3: El ácido silícico funcionalizado superficialmente producido en la etapa 2 se dispuso previamente en su totalidad en un matraz bajo atmósfera de gas protector (Ar) y se enfrió hasta 0°C. A continuación se añadieron 20 ml de MTBE absoluto, 1,84 ml de trietilamina y 1,60 ml de hidroperóxido de terc-butilo (5,5 M en decano). La mezcla básica se agitó durante 5 h a 0°C. La mezcla de reacción se separó por frita a través de una frita P4, se lavó dos veces con en cada caso 20 ml de EtOH, dos veces con en cada caso 20 ml de agua, dos veces con en cada caso 20 ml de una mezcla de agua/THF (1:1), dos veces con en cada caso 20 ml de agua y finalmente cuatro veces con en cada caso 20 ml de THF. El sólido obtenido se secó a vacío.

Caracterización del producto

35 Por medio de valoración yodométrica con exclusión de oxígeno se determinó la concentración de peróxido de las partículas de carga sintetizadas. La valoración dio como resultado una concentración de peróxido de 0,31 mmol de grupos peróxido por gramo de carga.

40 Mediante la funcionalización superficial pueden producirse pérdidas en la superficie BET. Para las partículas de carga sintetizadas en este caso se determinó una superficie BET de 126 m²/g, teniendo el material de partida una superficie BET de 175 m²/g.

El valor de pH de las partículas de carga se encuentra en el intervalo ligeramente ácido de entre pH 5 y 7.

45 La temperatura de descomposición de las partículas de carga funcionalizadas con peróxido formadas se determinó por medio de DSC. Por lo demás, se realizó igualmente una DSC de Ultrasil® VN3 silanizado previamente de la etapa 1 y de las partículas de carga tratadas con cloruro de ácido de la etapa 2 tras su hidrólisis como valores ciegos. Para ambos precursores o valores ciegos no puede encontrarse ninguna señal exotérmica en la DSC. Por el contrario, la carga funcionalizada con peróxido muestra a 160°C una señal exotérmica clara. Con ello, la temperatura de descomposición para los grupos peróxido injertados se encuentra en el intervalo deseado.

Además, de esto se muestra la unión covalente del peróxido, dado que la temperatura de descomposición del hidroperóxido utilizado únicamente asciende a aproximadamente 90°C.

55 De manera análoga al ejemplo 1, en este caso se estudiaron también las partículas de carga producidas por medio de termodesorción. Sin embargo, debido a la baja temperatura de descomposición se trabajó en este caso a 80°C y 160°C. A 80°C se detectó solo muy poco terc-butanol. Esto muestra que el peróxido injertado a 80°C solo se descompone ligeramente.

60 A 160°C se demostraron ligeramente etanol y BHT. Además de estas impurezas pudo registrarse, como en el ejemplo 1, un fuerte aumento de la concentración de terc-butanol. El fuerte aumento de la señal de terc-butanol muestra que a 160°C ha tenido lugar una descomposición del peróxido injertado. Por consiguiente, pudo demostrarse directamente la formación satisfactoria de la funcionalidad peróxido en la superficie de ácido silícico.

65 **Unión de carga-polímero**

5 Para estudiar la unión de polímero al ácido silícico descrito en la etapa 3 se realizó un análisis de caucho ligado. A este respecto, como referencias sirven Ultrasil® VN3 sin tratar y Ultrasil® VN3 silanizado previamente con Dynasytan® Octeo, para reproducir la influencia de la hidrofobización del ácido silícico. Por lo demás se mezclaron las partículas producidas en la etapa 1, las producidas en la etapa 2 e hidrolizadas y las partículas de carga funcionalizadas con peróxido producidas en la etapa 3.

Se midieron las siguientes muestras:

10 VN3/sin tratar

VN3/Dynasytan® Octeo

VN3/aminosilano

15 VN3/aminosilano/tricloruro del ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico/hidrolizado

VN3/aminosilano/tricloruro del ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico/TBHP

20 De las cargas se mezclaron en cada caso 10 phr en un EPDM amorfo (BUNA EPG 3440) sobre un cilindro. A las mezclas no se le añadió ningún agente de reticulación. Para que el ácido silícico funcionalizado pudiese reaccionar con el polímero, se calentaron las mezclas durante 20 min a 160°C. El contenido de caucho ligado se determinó tanto en las mezclas brutas como en las solapas calentadas.

25 Para determinar el caucho ligado se añadieron de las mezclas en cada caso 1,5 g de material cortado en trozos pequeños (dados de aproximadamente 2 mm de longitud de canto), ciclohexano, y se calentó durante 16 h en baño ultrasónico a reflujo. Las suspensiones obtenidas se centrifugaron (10000 rpm, 30 min), se llevaron de nuevo a ciclohexano y entonces se centrifugaron de nuevo. Las partículas de carga obtenidas se secaron durante la noche en una estufa de secado a 85°C y a continuación se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) tanto de las materias primas como de las partículas de carga extraídas.

30 El TGA de las cargas antes del mezclado muestra que la pérdida de material en Ultrasil® VN3 sin tratar era como era de esperar la menor y es atribuible a la evacuación de agua. En los ácidos silícicos, las diferentes longitudes de cadena se reflejan en las pérdidas de masa y coinciden con los resultados del análisis de carbono. También puede observarse el aumento gradual de compuestos orgánicos en la superficie en las etapas de reacción individuales.

35 Se muestra que en las determinaciones de caucho ligado de las mezclas brutas, en las cinco muestras las pérdidas de masa se encuentran a un nivel similar. Las partículas de carga funcionalizadas con peróxido no muestran en la mezcla bruta ningún efector modificador con respecto a las referencias. Por medio de DSC puede demostrarse también todavía el peróxido también en la mezcla bruta.

40 Las pérdidas de masa de las partículas de carga extraídas del Ultrasil® VN3 sin tratar y del Ultrasil® VN3 silanizado previamente con Dynasytan® Octeo a partir de las mezclas calentadas se encuentran a un nivel similar que el de las mezclas brutas. En las cargas extraídas con las funcionalidades amino o carboxilo puede observarse en cada caso un ligero aumento del caucho ligado. A diferencia de esto, en las partículas de carga funcionalizadas con peróxido puede verse un claro aumento (26%) de la pérdida de masa. En la DSC ha desaparecido la señal exotérmica del peróxido. De esto puede deducirse que los grupos peróxido han conducido a una unión del polímero.

En las figuras adjuntas se muestra:

50 Figura 1 - Radicales de compuestos de hidroperoxi preferidos

Figura 2 - Ejemplos de reactivos de acoplamiento de la variante de procedimiento 2 - cloruros de ácido orgánico

55

REIVINDICACIONES

1.- Sólido particulado a partir de ácido silícico, caracterizado porque presenta grupos peroxiorganosiloxano y los grupos peroxiorganosiloxano presentan la siguiente estructura II:



en la que R_{sp} es un grupo espaciador lineal o ramificado con estructura alifática, arílca o alifática/arílca mixta,

y R_2 es un grupo hidrocarbonado de enlace sencillo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferiblemente metilo (-CH₃), etilo (-CH₂-CH₃), n-propilo (-CH₂)₂-CH₃, isopropilo (-CH(CH₃)-CH₃), n-butilo (-CH₂)₃-CH₃, isobutilo (-CH₂-CH(CH₃)-CH₃), t-butilo (-C(CH₃)₃), 1,1-dimetilbencilo (-CH₂-C(CH₃)₂-C₆H₅), 1-metilbencilo (-CH₂-CH(CH₃)-C₆H₅), bencilo (-CH₂-C₆H₅), acetilo (-CO-CH₃), propanoilo (-CO-CH₂-CH₃), benzoilo (-COC₆H₅), m-clorobenzoilo (-CO-C₆H₄Cl) y p-clorobenzoilo (-CO-C₆H₄Cl), prefiriéndose especialmente metilo (-CH₃), t-butilo (-C(CH₃)₃), 1,1-dimetilbencilo (-CH₂-C(CH₃)₂-C₆H₅), acetilo (-CO-CH₃) y benzoilo (-COC₆H₅).

2.- Procedimiento para la producción de un sólido según la reivindicación 1, caracterizado por al menos las siguientes etapas de procedimiento:

- silanizar el sólido particulado con un organosilano, que por cada molécula contiene al menos un grupo saliente que puede sustituirse nucleofílicamente, o proporcionar un sólido silanizado de esta manera,
- hacer reaccionar el sólido durante la silanización en una reacción en un solo recipiente o hacer reaccionar el producto de silanización (de manera catalizada por bases) con un compuesto de hidropoxi.

3.- Procedimiento para la producción de un sólido según la reivindicación 1, caracterizado por al menos las siguientes etapas de procedimiento:

- silanizar el sólido particulado con un organosilano, que está capacitado para la condensación con un cloruro de ácido di- o polifuncional, en particular un aminoalquilsilano, carboxialquilsilano o hidroxialquilsilano, o proporcionar una carga silanizada de esta manera;
- hacer reaccionar el producto de silanización con el cloruro de ácido formando una amida, un anhídrido o un éster;
- hacer reaccionar el producto obtenido de ello con un compuesto de hidropoxi.

4.- Procedimiento para la producción de un sólido según la reivindicación 1, caracterizado por al menos las siguientes etapas de procedimiento:

- silanizar el sólido particulado con un acriloxi-, metacriloxi- o epoxisilano o proporcionar una carga silanizada de esta manera;
- hacer reaccionar el sólido durante la silanización en una reacción en un solo recipiente o hacer reaccionar el producto de silanización (de manera catalizada por bases) con un compuesto de hidropoxi.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado porque la sustitución con compuestos de hidropoxi en el silano se realiza como catálisis por transferencia de fase.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el compuesto de hidropoxi es un hidropéroxido de alquilo, un hidropéroxido aromático o un ácido alquil- o arilperoxicarboxílico.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque al mismo tiempo con la reacción del compuesto de hidropoxi o a continuación se lleva a cabo una reacción con al menos un nucleófilo adicional, seleccionado preferiblemente del grupo de los alcoholes, aminas, tioles o ácidos carboxílicos.

8.- Uso del sólido particulado según la reivindicación 1 como carga para mezclas poliméricas, en particular mezclas elastoméricas reticulables por radicales, también en combinación con cargas adicionales y otros aditivos.

9.- Mezclas poliméricas reticulables en caliente, en particular mezclas de caucho, que contienen un sólido particulado según la reivindicación 1.

10.- Artículo polimérico o elastomérico técnico, en particular neumáticos, partes de neumáticos, correas, partes de correas, resortes de aire, cintas transportadoras, tubos flexibles, juntas de estanqueidad, que contienen un sólido particulado integrado en el polímero o elastómero según la reivindicación 1.

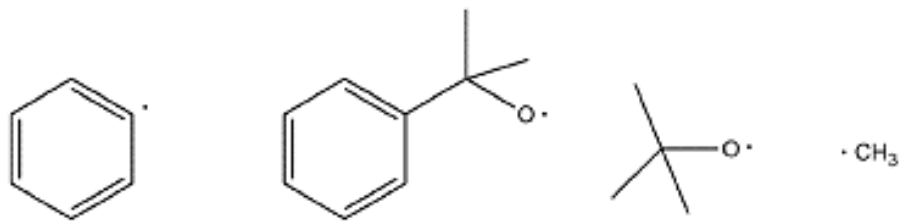


Fig. 1 Radicales de compuestos de hidroperoxi preferidos

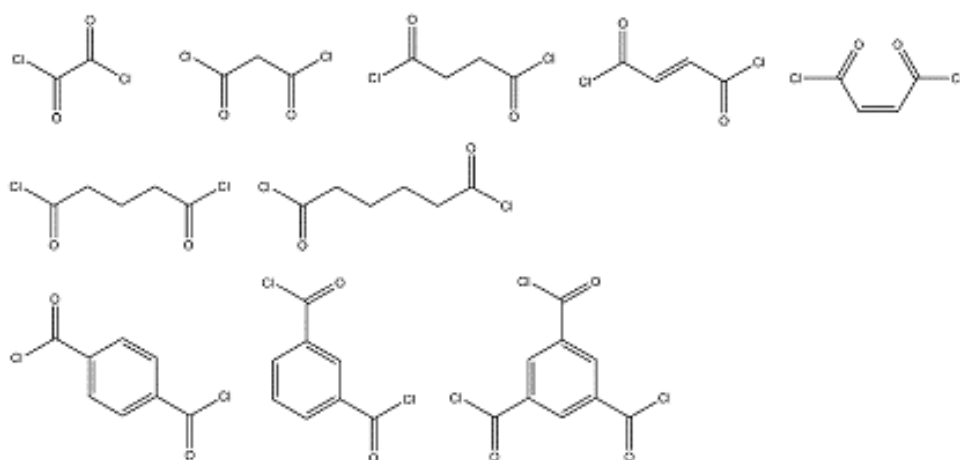


Fig. 2 Ejemplos de reactivos de acoplamiento de la variante de procedimiento 2 - cloruros de ácido orgánico