



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003754**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze ter bereiding van silaanverbindingen van sepioliet door reactie met alkoxysilanen om hun versterkende vermogen in polymeren te verbeteren.**

⑤1 Int.Cl.³: C09C1/28, C09C3/12, C08K9/06.

⑦1 Aanvrager: TOLSA S.A. te Madrid.

⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8003754.

②2 Ingediend 27 juni 1980.

③2 Voorrang vanaf 28 juni 1979.

③3 Land van voorrang: Spanje (ES).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 482033 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 30 december 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze ter bereiding van silaanverbindingen van sepioliet door reactie met alkoxysilanen om hun versterkende vermogen in polymeren te verbeteren.

In de afgelopen jaren hebben minerale produkten met een klei-achtige aard een belangrijk toepassingsgebied gevonden in mengsels met polymeren van verschillende typen, waarvan het rheologische gedrag en derhalve eveneens de mechanische eigenschappen verschillen. In talrijke gevallen zijn zij echter alleen als een eenvoudig verdunningsmiddel toegepast, soms alleen omdat een goedekoper eind-
5 produkt werd gezocht, in andere gevallen omdat de interactie met de polymeren ontbrak.

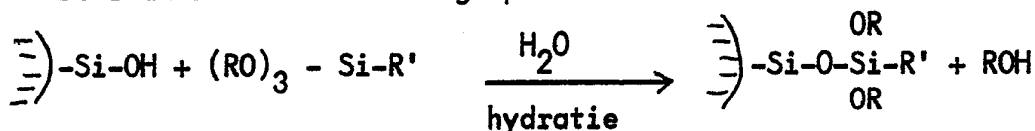
10 De groep van de kleisoorten omvat sepioliet, een gehydrateerd magnesiumsilicaat, gekenmerkt door zijn uitstekende thixotrope en absorberende eigenschappen, dat op succesvolle wijze is toegepast in mengsels met dieen-elastomeren en andere polymere systemen.

De uitvinding heeft nu betrekking op een wijziging van het oppervlak van het sepioliet door reactie van de silanolgroepen die zich op het oppervlak bevinden met alkoxysilanen, ter vorming van de overeenkomstige silaanverbindingen. Aldus is het mogelijk het anorganische substraat te voorzien van een organische laag die de chemische interactie met de polymere systemen bevordert, en de organische polymeermatrix verenigbaar maakt met de anorganische matrix
20 van het mineraal, voor het verkrijgen van verbeterde mechanische eigenschappen.

De werkwijze is gebaseerd op het nuttig gebruik maken van de reaktiviteit van het sepioliet, ten gevolge van de silanolgroepen die zich op het oppervlak bevinden, en van het aanwezige hydratatiewater. De alkoxagroep van de alkoxysilaanverbinding wordt gehydrolyseerd met het hydratatiewater van het sepioliet en daarna vindt condensatie van een silanolgroep van het sepioliet met de in de silaanverbinding gevormde groep plaats.

Om de reactie uit te voeren wordt het sepioliet fijn gemalen alvorens het in het reaktievat wordt gebracht. Het reaktievat omvat een kolom van geschikte afmetingen waarin het sepioliet in innig contact wordt gebracht met de alkoxysilaanverbinding, en tenslotte 5 wordt verstoven met stikstof of verdampt door middel van warmte. De reactie wordt uitgevoerd tussen kamertemperatuur en de verdampingstemperatuur van het betreffende alkoxysilaan. De werkwijze is gekenmerkt doordat ze wordt uitgevoerd in tegenstroom. Na het verlaten van het reaktievat wordt de silaanverbinding van sepioliet door 10 een op 110°C verhitte tunnel, waarin de nevenprodukten van de reactie worden verwijderd, geleid.

De reactie vindt als volgt plaats:



15 De toegepaste alkoxysilanen zijn:

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH-Si} (-\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$Vinyl-triethoxy-silaan.

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH-Si} (-\text{O-C}_2\text{H}_4-\text{O-CH}_3)_3$...Vinyl-tri (β -methoxy-ethoxy) silaan.

$\text{H}_2\text{C} = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O-C}_3\text{H}_6-\text{Si} (-\text{O-CH}_3)_3$... γ -methacryl-oxypropyl-tri-methoxy-silaan.

20 $\text{H}_2\text{N-C}_3\text{H}_6-\text{Si} (-\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$ γ -amino-propyl-triethoxy-silaan.

$\text{H}_2\text{N-C}_3\text{H}_6-\text{Si} (-\text{O-CH}_3)_3$ γ -amino-propyl-trimethoxy-silaan.

$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O-C}_3\text{H}_6-\text{Si} (-\text{O-CH}_3)_3$...glycidil-oxypropyl-tri-methoxy-silaan.

$\text{HS-C}_3\text{H}_6-\text{Si} (-\text{O-CH}_3)_3$ γ -mercapto-propyl-trimethoxy-silaan.

25 $(\text{C}_2\text{H}_5-\text{O-})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S-S-S-S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si} (\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$
-Bis-(3-triethoxy-silyl-propyl)-tetra-sulfide.

De aldus verkregen silaanverbindingen van sepioliet, die een reaktieve groep bezitten, kunnen worden verknoopt met de polymeerketens, wat leidt tot verbetering van de eigenschappen daarvan.

30 Hierna worden enkele voorbeelden gegeven van mengsels van silaanverbindingen van sepioliet in elastomeren van het butadieensty-

reentype.

De samenstelling van het toegepaste mengsels is in alle gevallen als volgt:

SBR-1500 Rubber.....	100
5 Silaanverbinding van sepioliet.....	40
Polyglycol 4000.....	4
Zinkoxyde.....	4
Stearinezuur.....	2,5
Nafteen weekmaker.....	5
10 Zwavel.....	2
Mercaptobenzothiazoldisulfide	1,5
Tetramethyltiuramdisulfide ..	0,75

VOORBEELD I

Silaanverbinding van sepioliet onder toepassing van γ -mercapto-

15 propyltrimethoxysilaan.	-3
Aantal aan sepioliet gebonden alcoxysilaan moleculen = $2,55 \times 10^3$ moleculen/100 g. sepioliet.	
Vulkanisatietijd bij 160°C	6 minuten
Afschuifhardheid A	63
20 Maximale treksterkte (Kg/cm^2).....	70
Rek bij breuk (%).....	370
300% modulus (Kg/cm^2).....	61

VOORBEELD II

Silaanverbinding van sepioliet onder toepassing van γ -mercapto-

25 propyltrimethoxysilaan. aan sepioliet	
Aantal/gebonden alcoxysilaan moleculen = $7,65 \times 10^{-3}$ moleculen/100g. sepioliet.	
Vulkanisatietijd bij 160°C	6 minuten
Afschuifhardheid A.....	65
30 Maximale treksterkte (Kg/cm^2).....	87
Rek bij breuk (%).....	240
200% modulus (Kg/cm^2).....	76

VOORBEELD III

Silaanverbinding van sepioliet onder toepassing van BIS-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide.

Aantal aan sepioliet gebonden alcoxy-silaan moleculen = $9,29 \times 10^{-4}$
5 moleculen/100 g. sepioliet.

Vulkanisatietijd bij 160°C.....	7 minuten
Afschuifhardheid A.....	63
Maximale treksterkte (Kg/cm ²).....	63
Rek bij breuk (%).....	380
10 300% modulus (Kg/cm ²).....	54

VOORBEELD IV

Silaanverbinding van sepioliet onder toepassing van BIS-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide.

Aantal aan sepioliet gebonden alcoxysilaan moleculen = $2,78 \times 10^{-3}$
15 moleculen/100 g. sepioliet.

Vulkanisatietijd bij 160°C.....	7 minuten
Afschuifhardheid A.....	66
Maximale treksterkte (Kg/cm ²).....	85
Rek bij breuk (%).....	320
20 200% modulus (Kg/cm ²).....	63

Proefomstandigheden:

De verschillende mengsels zijn bereid in een 150 x 300 mm kogelmolen (wrijvingsverhouding 1:1,2).

De fysische proeven zijn uitgevoerd bij kamertemperatuur onder de
25 volgende omstandigheden: maximale treksterkte, rek bij breuk en modulus, op een ringvormig proefstukje, volgens UNE 53.510 eerste R. Afschuifhardheid A volgens UNE 53.510. De vulkanisatie van de verschillende mengsels is bij 160°C uitgevoerd in overeenstemming met de optimale tijden die op een Monsanto M-100 rheometer zijn waarge-
30 nomen.

CONCLUSIES

1. Werkwijze ter bereiding van silaanverbindingen van sepioliet door reactie met alkoxysilanen om het versterkende vermogen in polymeren te verbeteren, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd door het fijn verdeelde sepioliet in innig contact te brengen met het alkoxysilaan door middel van warmte ofwel door verstuiven met stikstof, waarbij de aanraking plaats vindt in tegenstroom in een kolom met geschikte afmetingen, de reaktietemperatuur tussen kamertemperatuur en de verdampingstemperatuur van het alkoxysilaan ligt, en de silaanverbinding van het sepioliet vervolgens wordt gedroogd tot 110°C om de nevenprodukten van de reactie te verwijderen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding vinyltriethoxysilaan toepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding vinyl-tri (β -methoxyethoxy)-silaan toepast.
154. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding γ -methacyloxypropyltrimethoxysilaan toepast.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding γ -aminopropyltriethoxysilaan toepast.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding γ -aminopropyltrimethoxysilaan toepast.
- 20 7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding γ -glycidiloxypropyltrimethoxysilaan toepast.
8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding γ -mercaptopropyltrimethoxysilaan toepast.
259. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als alkoxysilaanverbinding Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide toepast.