



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: C 08 K 9/06
 C 09 C 3/12
Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET** A5

(11)

643 866

(21) Numéro de la demande: 2949/80

(22) Date de dépôt: 16.04.1980

(30) Priorité(s): 28.06.1979 ES 482.033

(24) Brevet délivré le: 29.06.1984

(45) Fascicule du brevet
publié le: 29.06.1984(73) Titulaire(s):
Tolsa, S.A., Madrid (ES)(72) Inventeur(s):
Antonio Alvarez Berenguer, Madrid (ES)
Fernando Ramon Sanchez Montero, Madrid (ES)
Juan José Aragon Martinez, Getafe/Madrid (ES)(74) Mandataire:
E. Blum & Co., Zürich**(54) Procédé pour obtenir des dérivés silaniques de sépiolite par réaction avec des alcoxy-silanes, pour augmenter son pouvoir renforçant dans des polymères.**

(57) On décrit un procédé pour obtenir des dérivés silaniques de sépiolite par réaction avec des alcoxy-silanes, afin d'augmenter le pouvoir renforçant dans les polymères.

La réaction est effectuée en mettant en contact intime la sépiolite finement subdivisé et l'alcoxy-silane, soit par vaporisation de ce dernier par action de chaleur ou bien par son atomisation avec de l'azote, en réalisant le contact à contre-courant dans une colonne de dimensions appropriées avec une température entre la température ambiante et celle de vaporisation de l'alcoxy-silane; le dérivé silanique de la sépiolite est ensuite séché à 110°C pour élimination des sous-produits de réaction.

Ce procédé s'applique notamment aux traitements des polymères.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour obtenir des dérivés silaniques de sépiolite par réaction avec des alcoxyxilanes afin d'augmenter leur pouvoir renforçant dans les polymères, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en mettant en contact intime la sépiolite finement subdivisée et l'alcoxyxilane, soit par vaporisation de ce dernier par l'action de la chaleur ou bien par son atomisation avec de l'azote, en réalisant ledit contact à contre-courant dans une colonne de dimensions appropriées et en faisant varier la température de la réaction entre la température ambiante et la température de vaporisation de l'alcoxyxilane, le dérivé silanique de la sépiolite étant ensuite séché à 110°C pour éliminer les sous-produits de réaction.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on emploie, comme substance réactive, du vinyltriéthoxysilane, du vinyltri-(β-méthoxyéthoxy)silane, du γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, du γ-aminopropyltriéthoxysilane, du γ-aminopropyltriméthoxysilane, du γ-glycidyloxypropyltriméthoxysilane, du γ-mercaptopropyltriméthoxysilane ou du bis-(3-triéthoxysilylpropyl)-tétrasulfure.

Ces dernières années, les produits minéraux du type argileux ont rencontré un domaine important d'application dans des mélanges avec des polymères de divers types, en faisant varier le comportement rhéologique de ces derniers, et ainsi les propriétés mécaniques. Dans de nombreuses occasions, leur utilisation a servi de simple diluant, d'une part, parce qu'on cherche un abaissement du prix du produit final et, d'autre part, parce que l'interaction avec les polymères est nulle.

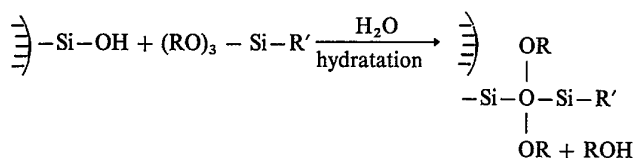
Dans le groupe des argiles se trouve la sépiolite, silicate magnésique hydraté, caractérisée par ses excellentes propriétés thixotropiques, et qui a été employée avec succès dans des mélanges avec des élastomères diènes et autres systèmes polymériques.

La présente invention se rapporte à la modification de surface de la sépiolite par réaction entre les groupes silanols qui se trouvent à sa surface et les alcoxyxilanes, pour obtenir les dérivés silaniques correspondants, par lesquels le substrat inorganique se trouve doté d'une couche organique qui favorise l'interaction chimique avec les systèmes polymériques, rendant compatible la matrice organique du polymère avec la matière inorganique du produit minéral, pour obtenir de meilleures propriétés mécaniques.

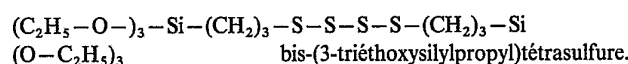
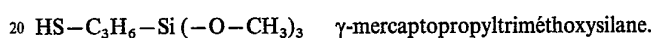
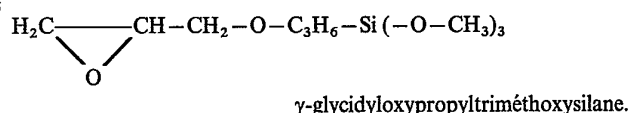
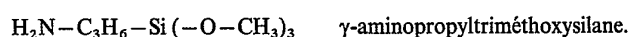
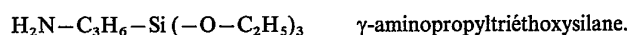
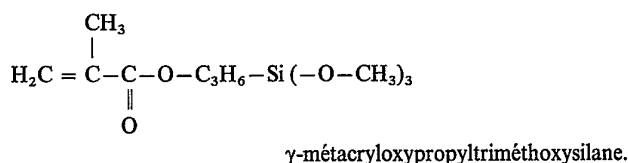
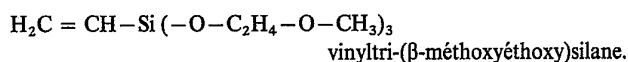
Le procédé consiste à utiliser la réactivité de la sépiolite, en fonction des groupes silanols, qui se trouvent à sa surface, et de l'eau d'hydratation qu'elle possède. Le groupe alcoyle de l'alcoxyxilane s'hydrolyse au moyen de l'eau d'hydratation de la sépiolite et, par suite, se produit la condensation d'un groupe silanol de la sépiolite avec celui formé dans le silane.

Pour réaliser cette réaction, la sépiolite est moulue très finement avant son introduction dans le réacteur. Ce dernier se compose d'une colonne de dimensions appropriées et dans laquelle la sépiolite est en contact intime avec l'alcoxyxilane, finement atomisé avec de l'azote ou bien vaporisé par action de chaleur. La réaction se produit entre une température comprise entre la température ambiante et celle de la vaporisation de l'alcoxyxilane, selon le cas. Le procédé est réalisé à contre-courant. A la sortie du réacteur, le dérivé silanique de sépiolite passe par un tunnel chauffé à 110°C, où sont éliminés les sous-produits de la réaction.

La réaction qui a lieu est la suivante:



Les alcoxyxilanes employés sont les suivants:



Les dérivés silaniques de la sépiolite ainsi obtenus, qui présentent un groupe réactif, peuvent s'entrecroiser avec les chaînes polymériques avec l'augmentation conséquente de leurs propriétés.

On donnera ci-après quelques exemples de mélanges de dérivés silaniques de sépiolite dans des élastomères du type butadiène/styrène.

La formule du mélange utilisée dans tous les cas était la suivante:

Caucho SBR-1500	100
Dérivé silanique de sépiolite	40
Polyglycol 4000	4
Oxyde de zinc	4
Acide stéarique	2,5
Plastifiant naphténique	5
Soufre	2
Disulfure de mercaptobenzothiazol	1,5
Disulfure de tétraméthylthiuram	0,75

Exemple 1:

Dérivé silanique de sépiolite, employant du γ-mercaptopropyltriméthoxysilane.

Moles d'alcoxyxilane réunies à la sépiolite: $2,55 \times 10^{-3}$ mol/100 g de sépiolite.

Durée de vulcanisation à 160°C	6 min
Durété Shore A	63
Charge de rupture (kg/cm ²)	70
Allongement à la rupture (%)	370
Module à 300% (kg/cm ²)	61

Exemple 2:

Dérivé silanique de sépiolite, en employant du γ-mercaptopropyltriméthoxysilane.

Moles d'alcoxyxilane réunies à la sépiolite: $7,65 \times 10^{-3}$ mol/100 g de sépiolite.

Durée de vulcanisation à 160°C	6 min
Durété Shore A	65
Charge de rupture (kg/cm ²)	87
Allongement à la rupture (%)	240
Module à 200% (kg/cm ²)	76

Exemple 3:

Dérivé silanique de sépiolite, en employant du bis-(3-triéthoxysilylpropyl)-tétrasulfure.

Moles d'alcoxysilane réunies à la sépiolite: $9,29 \times 10^{-4}$ mol/100 g de sépiolite.

Durée de vulcanisation à 160°C	7 min
Dureté Shore A	63
Charge de rupture (kg/cm ²)	63
Allongement à la rupture (%)	380
Module à 300% (kg/cm ²)	54

Exemple 4:

Dérivé silanique de sépiolite, en employant du bis-(3-triéthoxy-silylpropyl)tétrasilane.

Moles d'alcoxysilane réunies à la sépiolite: $2,78 \times 10^{-3}$ mol/100 g de sépiolite.

Durée de vulcanisation à 160°C	7 min
Dureté Shore A	66
Charge de rupture (kg/cm ²)	85
Allongement à la rupture (%)	320
Module à 200% (kg/cm ²)	63

Normes d'essai

Les différents mélanges ont été réalisés dans un mélangeur cylindrique de 150 × 300 mm (relation de friction 1:1,2).

5 Les essais physiques ont été effectués à la température ambiante selon les normes qui suivent: charge de rupture, allongement à la rupture et modules, sur une éprouvette annulaire, selon la norme UNE 53 510 primera R. La dureté Shore A, selon la norme UNE 53 130. La vulcanisation des divers mélanges a été réalisée à 160°C selon les meilleurs temps enregistrés sur rhéomètre Monsanto M-100.

15 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection telle que revendiquée.