

273291

273291



9 ENE 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de AKTIEBOLAGET HOGANASMETODER, entidad sueca, establecida en Hoganäs, Suecia, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE CONGLUTINANTES BASADOS EN UNA RESINA DE CONDENSACION".-

Desde hace mucho tiempo se han usado técnicamente las resinas de condensación de los tipos fenol-aldehído, furano y amino como conglutinantes, tanto en forma de soluciones acuosas como en forma de líquidos o de soluciones en solven
5 tes orgánicos. Dichas resinas se han usado también como conglutinantes en forma de polvos y suspensiones.

Para muchas aplicaciones, los agentes conglutinantes de estos tipos han mostrado propiedades conglutinantes insuficientes. Esto sucede especialmente cuando las uniones
10 están expuestas a la humedad, y sobre todo, en la conglutinación de productos que contienen sílice y que durante

273291



su almacenamiento o su uso estarán expuestos a la humedad.

La presente invención se relaciona con la modificación de los conglutinantes de estos tipos con el fin de mejorar sus propiedades en los respectos anteriormente mencionados, esto es, para mejorar la unión de productos que contienen sílice, especialmente la resistencia de la unión cuando se expone a la acción de la humedad.

La invención se basa en la idea de usar una pequeña cantidad de un agente que actúa como intermediario entre el producto que se quiere unir y el conglutinante propiamente dicho, para obtener una unión mejorada. La realización de esta idea se ha encontrado que reside en el uso, como un agente de unión intermedio, de un compuesto organo-silicio que contiene, por un lado, uno o varios grupos que pueden reaccionar con los átomos de silicio en el material que se quiere unir y, por otro lado, uno o varios grupos que pueden condensarse con la resina usada como conglutinante.

La presente invención consiste, por consiguiente, en un conglutinante basado en una resina de condensación elegida en el grupo que comprende resinas fenol-aldehído, furano y amino, que contienen un compuesto orgánico de silicio como un agente conglutinante intermedio, teniendo dicho compuesto orgánico-silicio la fórmula general $R SiX_{4-n}$, en la que R es un radical orgánico que contiene un grupo hidroxilo, amino o aldehído reactivo, X es un grupo Alkoxi, un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno y n es 1, 2 o 3.

Las investigaciones realizadas han mostrado que cantidades muy pequeñas del compuesto orgánico-silicio no mayores de 0,05 por ciento producen un efecto favorable y que no se obtienen ventajas apreciables si la cantidad usada

273291-9



excede de 5 por ciento. Para muchas aplicaciones, el contenido más conveniente del agente modificador está comprendido entre 0,1 y 0,5 por ciento, basado en el peso seco del conglutinante.

5 Como ejemplos de resinas comúnmente usadas que pueden modificarse de acuerdo con esta invención pueden mencionarse las resinas fenol- y alquil fenol-formaldehído y las resinas furano. Como ejemplos de resinas amino, pueden mencionarse no sólo las resinas de urea y tiourea sino también
10 los plásticos de melamina y de caseína.

 Como ejemplos de dichos compuestos orgánicos, pueden considerarse los siguientes: delta-aminopropil-trietoxisilano, gamma-aminopropil-trietoxisilano, delta:delta-diaminobutil-beta-amino-etil-dimetoxisilano, p-aminofenil-trifenoxisilano, p-hidroxifenil-triclorosilano, di-p-hidroxifenil-
15 diclorosilano, tri-p-hidroxi-fenilclorosilano, di-p-hidroxi-fenil-dietoxisilano y p-aminofenilmetil-trietoxisilano.

 La modificación del conglutinante puede hacerse de diferentes maneras que dependen, entre otras cosas, de la clase de resina usada. A pesar del hecho de que los compuestos
20 órgano-silicio usados no son directamente solubles en agua, pueden mezclarse en una solución acuosa de la resina cuando esta última es soluble en agua, ya que se produce inmediatamente una reacción entre el grupo o los grupos reactivos de
25 la resina soluble en agua y el compuesto órgano-silicio, de modo que este último es convertido en una forma soluble en el agua. Cuando el conglutinante está en forma de un polvo, puede añadirse el agente modificador a una masa fundida del conglutinante y después se deja que la mezcla se solidifique
30 y se pulveriza. No es necesario que dicha mezcla se haga

273291

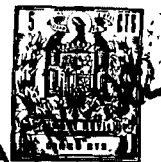


después que la resina está lista y el agente modificador puede añadirse en la fase final de la producción de la resina.

Para ilustrar las ventajas obtenidas de acuerdo con la invención se hace ahora referencia a los ejemplos que siguen, en los cuales se determina el efecto del conglutinante midiendo la resistencia a la flexión y a la resistencia a la compresión de diferentes productos unidos con conglutinantes conocidos y con conglutinantes de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1.

Conglutinación de hilos de vidrio. Los hilos de vidrio se fabrican por el adelgazamiento, por medio de un tambor que gira rápidamente, del vidrio extraído de una masa fundida en una hilera de platino provista con una salida en el fondo. La temperatura de la masa de vidrio fundida y el número de revoluciones del tambor se regulan de modo que se obtiene una fibra de un diámetro de 7 micras. La fibra se estira durante 5 minutos y el conglutinante se añade a la fibra durante su paso hasta el tambor. El haz de fibras se corta para separarlo del tambor y se le añade más conglutinante. El bulto así obtenido se deja secar a la temperatura ambiente, y después se cura el conglutinante a una temperatura elevada, con el bulto colgando. Del bulto de fibras unidas así obtenido se cortan cilindros delgados de una longitud de 9 centímetros para usarlas como piezas experimentales. Diez cilindros se prueban directamente para valuar su resistencia a la flexión en un aparato con una distancia de 50 milímetros entre los bordes que soportan los cilindros.



273291 9

La carga máxima que el cilindro resistirá es la medida de la adhesión. Esto se debe a que la flexión producida no es el resultado de la ruptura de las fibras, sino del aflojamiento o la desaparición de la unión entre las fibras. Otros diez cilindros se someten a la acción de aire saturado de humedad, a la temperatura ambiente, durante una semana, antes de someterlos a la prueba de resistencia a la flexión, obteniéndose así un valor de la adhesión después del tratamiento con la humedad.

La adhesión se midió como la carga que producía la ruptura de cilindros hechos partiendo de un vidrio que contenía boro, con un contenido de conglomerante de 6 por ciento, estando conglomerados algunos de los cilindros con una resina fenol-formaldehído soluble en agua, del tipo cresol, hecha partiendo de la parte de fenol y 2 partes de formaldehído y otros cilindros conglomerados con la misma resina modificada con 0,4 por ciento de gamma-amino-propil-trietoxisilano.

	<u>Resina fenol-aldehído común</u>	<u>Resina modificada.</u>
Ruptura en el estado seco	420 g	580 g
Carga de ruptura después del tratamiento con la humedad	200 g	560 g
Resistencia residual	48%	97%

Ejemplo 2.

Una olivina pulverizada, con un tamaño de sus partículas inferior a 20 mallas y 80 por ciento de un tamaño inferior a 50 mallas, se mezcló con 15 por ciento de resina fenol-formaldehído del tipo novelak, hecha partiendo de l

273291



mole de fenol y 0,9 moles de formaldehído, con una adición de 10 por ciento de exametilenetetramina y curada durante 20 minutos a 160°C. Otra muestra de la misma olivina se mezcló con 15 por ciento de la misma resina novolak que contenía 10 por ciento de exametilenetetramina y 0,5 por ciento de gamma-aminopropil-trietoxisilano. El producto se curó durante 20 minutos a 160°C. en forma de cilindros de una altura de 30 mm y un diámetro de 20 mm. Estos cilindros se sumergieron durante 2 horas en agua a 80°C, y después se midió la resistencia a la compresión:

Para la pieza probada sin silano	84 kg/cm ²
" " " " con "	110 "

Esto representa un aumento en la resistencia a la compresión de 31 por ciento.

Ejemplo 3.

Una parte de un polvo de carburo de silicio, con un análisis de tamiz de 70-280 mallas, se mezcló con 10 por ciento de resina fenol-formaldehído del tipo resol, en forma de una solución al 75 por ciento, hecha partiendo de 1 parte de fenol y 1,85 partes de formaldehído sin la adición de ningún agente modificador y otra parte con la misma proporción de resina resol con la adición de 0,2 por ciento de gamma-aminopropil-trietoxisilano. Con esas dos mezclas se prepararon piezas para probarlas, en forma de cilindros de una altura de 3 cm y un diámetro de 2,3 cm. Estos cilindros se curaron durante 30 minutos a 80°C., y después durante 30 minutos a 160°C. Después de enfriarlos, se sumergieron los cilindros durante 4 horas en agua a una temperatura de 80°C. y después se probaron para medir su resistencia al aplasta-



273291

miento.

<u>Piezas probadas</u>	<u>Resistencia al aplastamiento</u>
Sin silano	164 kg/cm ²
Con silano	305 "

5 Esto representa un aumento de la resistencia al aplastamiento, de 86 por ciento.

Ejemplo 4.

10 Se prepararon barras de prueba como se ha descrito en el Ejemplo 1 partiendo de un vidrio que no contenía ningún boro.

15 La conglomeración se realizó como en el ejemplo 1, excepto que el conglomerante usado era una resina de urea, no modificada, para algunas piezas experimentales y modificada para las otras piezas añadiéndole 0,5 por ciento de gamma-aminopropil-trietoxisilano, calculado sobre el peso seco de la resina. La resina de urea se hizo partien-

20 do de 1 mole de urea y 1,6 moles de formaldehído por condensación a la temperatura ambiente y un valor del pH de 9,3. La resistencia de todas las piezas sometidas a la prueba se determinó como la carga que producía la ruptura en una máquina para pruebas de flexión, para algunas piezas en el estado recientemente fabricadas y para las otras después de guardarlas durante una semana en aire saturado de

25 humedad a la temperatura ambiente.

<u>Estado en la pieza</u>	<u>Carga de ruptura resina no modificada</u>	<u>Resina modificada</u>
Sin el tratamiento con humedad	482 g	598 g
Después del tratamiento con humedad	33 g	209 g
30 Resistencia residual	7%	35%

273291

Ejemplo 5.

Se hizo reaccionar tetracloruro de silicio con el compuesto Grignard de p-bromofenol ($\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) en una razón molar de 1:1 y el producto de la reacción, que contenía una mezcla de tri-p-hidroxifenilmonoclorosilano, di-p-hidroxifenildiclorosilano y -p-hidroxifeniltriclorosilano, se añadió, en la proporción de 0,5% a una resina cresol formaldehído del tipo novolak (hecha partiendo de 1,0 mole de cresoles y 0,87 moles de formaldehído, conteniendo los cresoles 40% de m-cresol), mientras se fundía la resina a 120°C. Después de enfriar la resina, se pulverizó y se mezcló con 7% de exametilenetetramina. La resina así modificada se usó con fibras de asbesto y arena de sílice para la producción de un material de fricción en la proporción de 18 partes de resina, 22 partes fibras de asbesto y 60 partes de arena de sílice de 120-170 mallas. La composición se curó durante 30 minutos a 180°C. Las propiedades de fricción del material se probaron a 200°C, comparándolas con las de un material hecho de la misma manera pero sin ningún silano en la resina.

	Con resina modificada	Con resina normal
W_0	0,40	0,46
$W_{6.0}$	0,37	0,32
Resistencia	$1,92 \cdot 10^6$ Kgm/g	$1,07 \cdot 10^6$ Kgm/g

W_0 es el coeficiente de fricción a la velocidad cero y $W_{6.0}$ es el coeficiente de fricción con una velocidad de 6,0 m/s.

273291

P. 9 EN



La resistencia es el trabajo en kgm que puede obtenerse con el material de fricción a 6,0 m/s hasta que se ha perdido 1 g del material por desgaste.

5 Con la resina modificada en el ejemplo anterior, se obtiene una diferencia más pequeña entre W_0 y $W_{6.0}$ al mismo tiempo que aumenta la resistencia 80%.

Ejemplo 6.

10 Se preparó una resina furano partiendo de 20 partes de furfurool y 80 partes de alcohol de furfurilo por la reacción en un valor del pH de 1,8 y una temperatura de 100°C. Una parte de la resina líquida se modificó con 0,15% de aminofenilmetiltrietoxi-silano y se usó con un polvo de sílice que contenía 1,10% de ácido p-toluenosulfónico para
15 la fabricación de un mortero resistente a los ácidos. Se variaron cubos con una arista de 5 cm con una parte de la resina y dos partes del polvo de sílice. Los cubos se hirvieron con ácido sulfúrico al 30% durante tres horas. Después se probaron para variar su resistencia a la compresión. La
20 misma prueba se hizo con cubos iguales hechos con una resina modificada.

	<u>Resina normal</u>	<u>Resina modi- ficada</u>
25 Resistencia a la compresión	630	810

El uso de un silano que contiene un grupo aldehído no se ha ejemplificado antes en virtud del hecho de que no ha sido posible obtener dicho silano. En lo que respecta a los resultados obtenidos con silanos que contienen
30 grupos hidroxifenilo o grupos amino, es muy probable que se

273291



obtendría el mismo resultado que son silanos que contienen grupos aldehído.

N O T A

5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción en España, por DIEZ años, son los siguientes:

10 1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de conglutinantes basados en una resina de condensación elegida en el grupo que comprende resinas fenol-aldehído, furano y amino, caracterizadas porque dichos conglutinantes contienen un compuesto órgano-silicio como un agente conglutinante intermedio, teniendo dicho compuesto órgano-silicio la
15 fórmula general $R SiX_{4-n}$, en la que R es un radical orgánico que contiene un grupo hidroxilo, amino o aldehído reactivo, X es un grupo alcoxilo, un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno y n es 1, 2 o 3.

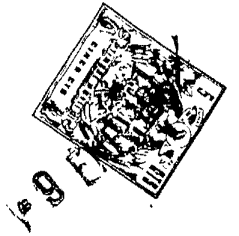
20 2ª.- Mejoras de acuerdo con la cláusula 1, según las cuales el compuesto órgano-silicio es gamma-aminopropiltriétoxosilano.

25 3ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las cláusulas anteriores, según las cuales el compuesto órgano-silicio está presente en una proporción de 0,05-5 por ciento y de preferencia 0,1-0,5 por ciento, calculada sobre el peso seco del conglutinante usado.

4ª.- Mejoras introducidas en la preparación de conglutinantes basados en una resina de condensación.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

273291



y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

- 9 ENE 1962

P. A.
Alberto de Elzaburu
For Power