

360562

P.- 39.946

S-7286-0

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.
Estados Unidos de América

por: " ⁷ UN PROCEDIMIENTO DE TRATAR UN SUBSTRATO INORGANICO"
(Clase Internacional C09d C08g)

23.12.68



Este invento se refiere al tratamiento de substratos inorgánicos para aumentar la unión con ellos de recubrimientos orgánicos. Más particularmente, este invento se refiere al tratamiento de substratos de óxidos inorgánicos para aumentar la unión con ellos de polímeros olefinicos.

Este invento comprende disponer sobre substratos inorgánicos, tales como óxidos inorgánicos y metales, un siloxano que contiene grupos orgánicos y un copolímero de etileno. Los grupos orgánicos del siloxano están unidos al silicio de éste por un enlace de carbono a silicio, y contienen al menos un grupo funcional que es condensable con un grupo de ácido carboxílico. El copolímero de etileno contiene unidades de la fórmula:



en que R es hidrógeno o alcoholo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

Este invento comprende disponer sobre un substrato inorgánico una capa del organosiloxano antes mencionado y una capa del copolímero de etileno, con lo que las capas unen con el substrato otro substrato que puede ser orgánico o inorgánico. Se deberá sobreentender que la pluralidad de capas no necesita ser una capa separada sino que puede representar, para los fines de este invento, una única capa que comprende el siloxano y el copolímero de etileno.

Los copolímeros de etileno que se pueden emplear en la práctica de este invento comprenden unidades monóme-

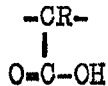


ras de etileno repetidas (es decir $-CH_2CH_2-$ ó $-CH-$) y uni-

|
CH₃

dades de la fórmula

5



10

Preferiblemente, al menos el 40% de las unidades monóme-
ras del polímero son etileno y al menos aproximadamente -
1% de las unidades monómeras contienen $-COOH$. Lo más pre-
feriblemente, al menos 50% de las unidades monómeras son
etileno, y al menos aproximadamente 2% de las unidades mo-
nómeras contienen $-COOH$.

15

Los copolímeros de etileno pueden obtenerse co-
polimerizando etileno con al menos un ácido carboxílico -
alfa, beta-etilénicamente insaturado tal como ácido acrí-
lico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, -
ácido crotónico, ácido 2-heptenoico, ácido 2-etil-2-prope-
noico, ácido 2-butil-2-propenoico, ácido 3-fenil-2-prope-
noico, y similares. Con la condición de que hayan sufi-
cientes cantidades en moles de etileno y del ácido carbo-

20

xílico para dar el deseado contenido de unidades monóme-
ras en el copolímero, se pueden incorporar en el copolíme-
ro unidades monómeras de otros monómeros etilénicamente -
insaturados introducidos en la reacción de copolimeriza-
ción, tales como propileno, 1-butileno, 2-butileno, 1,3-
butadieno, 2,5- ó 2,6-norbornadieno, 2-norborneno, dici-
clopentadieno, acetato de vinilo, (así como el alcohol vi-
nílico derivado de éste), cloruro de vinilo, isopreno, 2-
cloropreno, acrilatos o metacrilatos de alcohol (en que
los grupos alcohol contienen de 1 a aproximadamente 12 -
átomos de carbono tales como metilo, 2-etilhexilo, dodeci-
lo, y similares), estireno, alfa-metil estireno, beta-clo

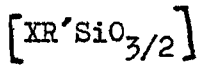
30



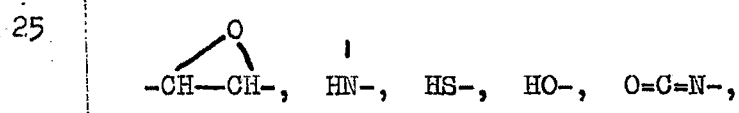
roestireno, acrilamida, metacrilamida, dimetilolacrilamida, dimetilolmetacrilamida, N-vinil-2-pirrolidona, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éteres alcohol-vinílicos - (tales como alcoholos de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono), alcohol vinil cetonas (tales como alcoholos de 1 a 6 átomos de carbono), y similares.

Los copolímeros de etileno tienen típicamente un peso molecular de al menos aproximadamente 1000, preferiblemente de al menos aproximadamente 6000, y lo más - preferiblemente al menos 15.000, hasta un peso molecular de hasta 200.000 o más. El peso molecular deberá ser suficientemente alto para proporcionar un copolímero que - sea sólido, tal como desde un sólido céreo hasta un sólido resinoso córneo y tenaz.

Los siloxanos dispuestos sobre el substrato - inorgánico están caracterizados por la fórmula unitaria - repetida



en que R' es un radical hidrocarbonado saturado divalente que contiene al menos 3 átomos de carbono en sucesión, se parando allí X de Si, y X es un grupo funcional que es - condensable con un grupo de ácido carboxílico, por ejemplo, grupos funcionales tales como



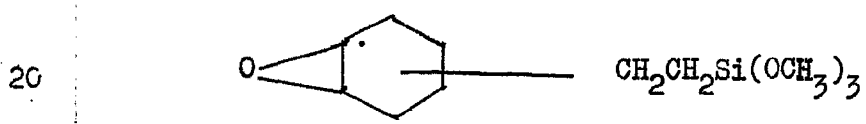
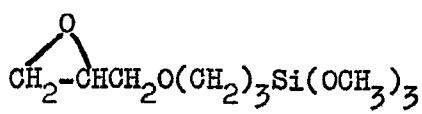
y similares. Estos siloxanos se obtienen por la hidrólisis y condensación de silanos tales como los abarcados por la fórmula:



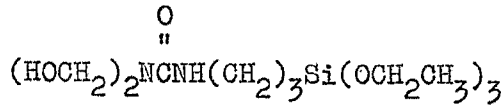
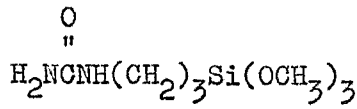
en que Y es cualquier grupo hidrolizable tal como alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y similares. Se deberá sobreentender que en el caso del silano, cuando X es O=C=N-, el mismo grupo funcional no se ha de encontrar en el siloxano ya que el isocianato es inestable frente a hidrólisis. Sin embargo, el producto de reacción de isocianato con -

5
 $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{matrix}$, que es grupo funcional adecuado para este invento. El grupo isocianato puede ser incorporado en el siloxano por fosgenación de un siloxano sustituido por -
 10 amino seguido por deshidrohalogenación. El siloxano será todavía capaz de reacción adicional y se unirá de forma - fuerte con el substrato inorgánico.

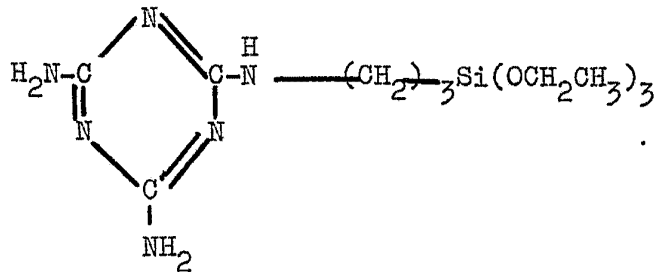
15 Ilustraciones específicas de los silanos antes mencionados son los siguientes



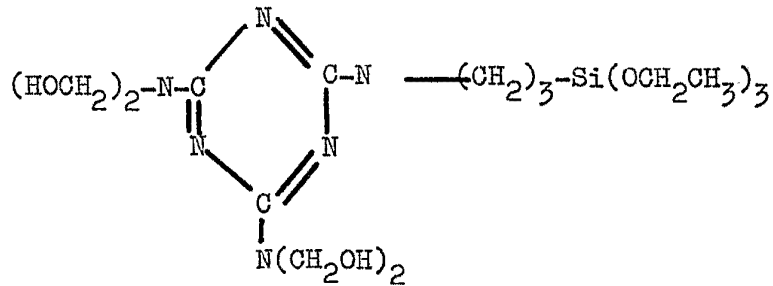
- 25
- HO(CH₂)₃Si(OCH₃)₃
 - H₂N-(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃
 - H₂N-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃
 - H₂NCH₂CH₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃
 - (HOCH₂CH₂)₂N(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃
 - HSCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃



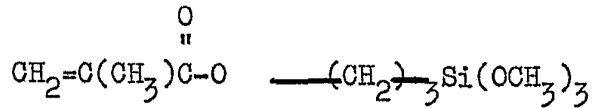
5



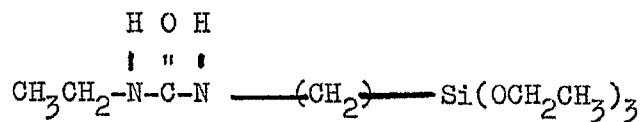
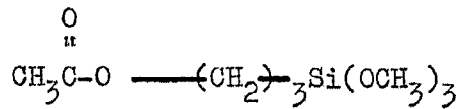
10



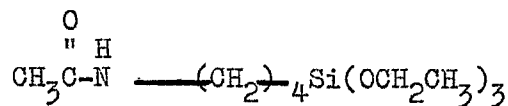
15



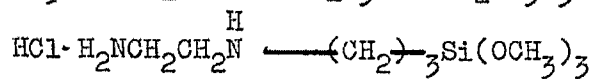
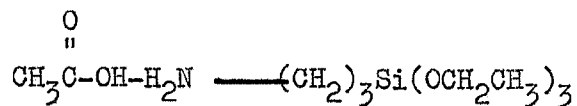
20



25



30





Los substratos inorgánicos sobre los cuales se pueden disponer el siloxano y el copolímero de etileno - pueden ser cualquier metal, tal como hierro, acero, cobre, níquel, aleaciones de los anteriores, aluminio y similares; materiales de carga y pigmentos inorgánicos en forma de partículas incluyendo materiales de carga y pigmentos de óxidos inorgánicos tales como materiales de carga silíceos y de silicato de aluminio (por ejemplo, sílice, arena, arcillas y similares), pigmentos metálicos tales como los cromatos de hierro, óxido de plomo, óxido de zinc, - dióxido de titanio y similares; fibras inorgánicas, tales como fibras de grafito, fibras de vidrio, fibras de wolframio, y similares.

Se ha determinado que la disposición del siloxano y del copolímero de etileno antes mencionados sobre los substratos proporciona atributos para cada substrato que son la mayor parte de las veces únicos en su género. En el caso de los substratos metálicos, se obtiene un recubrimiento tenaz resistente a la meteorización, típicamente tan resistente como los recubrimientos más costosos empleados hasta ahora sobre dichos substratos en combinación con siliconas. Además, dichos recubrimientos pueden ser adhesivos o agentes de imprimación extremadamente buenos para otro recubrimiento aplicado sobre ellos. Esencialmente, cualquier recubrimiento orgánico o inorgánico es mejor unido a la capa o capas de copolímero de etileno y siloxano. El copolímero de etileno de este invento está caracterizado por características adhesivas esencialmente buenas, y esencialmente cualquier material polimérico o metal u oxido inorgánico colocado sobre él es unido de ma-



nera tenaz por la capa de copolímero de etileno y siloxano al substrato metálico situado debajo.

5 Se ha determinado también que se pueden disponer sobre pigmentos capas extremadamente delgadas del siloxano y del copolímero de etileno antes mencionados para acrecentar sus propiedades y su compatibilidad global en otros sistemas de resinas. Esto se observa particularmente en el caso de polímeros oleofílicos, tales como las poliolenas, por ejemplo polietileno, polipropileno, y similares. El grado de dispersión de un pigmento o material de carga es aumentado por el tratamiento aquí descrito, y el producto resultante está caracterizado por mejor compatibilidad del material de carga o del pigmento para la resina en la que es incorporado.

15 Este invento es particularmente fructífero y satisfactorio cuando el substrato es un producto silíceo bruto, tal como vidrio, en forma de placa, de glóbulos, de fibras, o en otra forma. Se encuentra que la capa o capas aplicadas al vidrio, por ejemplo en el caso de vidrio plano, se pueden utilizar en la fabricación de vidrio de seguridad. Así, se puede producir un estratificado que contiene la capa antes mencionada emparedada entre dos capas de vidrio laminar, y se puede obtener una unión muy eficaz, en realidad una unión máximamente tenaz.

25 En el caso de vidrio que ha de ser trabajado o tratado, tal como fibra de vidrio, glóbulos de vidrio y similares, la capa aplicada a dichos substratos sirve para protegerlos del daño que tendría lugar normalmente como resultado de las etapas de tratamiento. El procedimiento de este invento encuentra las propiedades más deseables

30



31.12.68

en el tratamiento de la fibra de vidrio que ha de ser empleada en resinas de tipo olefínico. La incorporación de fibra de vidrio en dichas resinas es máximamente difícil, simplemente a causa de los problemas de humectación asociados con el entremezclado de ambos. El vidrio no tiende a mezclarse con facilidad con la resina, y la resina no acepta con facilidad al vidrio. Por lo tanto, se requieren fuerzas de corte sustanciales para obtener buen entremezclado, y dichas fuerzas acaban por destruir las fibras de vidrio, simplemente rompiéndolas. Se ha encontrado que este problema puede ser hecho materialmente mínimo tratando al vidrio, antes de la incorporación en la resina, con la capa que se define anteriormente, y suministrando a continuación la fibra de vidrio tratada a la resina generalmente en forma de mecha cortada. Se observa que la resina acepta con más facilidad a la fibra, evidenciando mayor compatibilidad, y la fibra de vidrio resiste los cortes, esfuerzos y deformaciones que aparecen durante la operación de mezcla y el trabajo que tiene lugar en las etapas de moldeo, tal como en el caso del moldeo por inyección y la simple extrusión.

El substrato puede ser tratado en primer lugar con el siloxano seguido por adición, sobre la superficie del substrato, del copolímero de etileno o de una mezcla de los silanos, antes descritos, y el copolímero de etileno puede ser preparado y aplicado a la superficie del substrato. Las unidades de siloxano caracterizadas por la fórmula I dispuestas sobre la superficie del substrato pueden superar la concentración en moles de grupos de ácido carboxílico presentes en el copolímero aplicado al



substrato. Generalmente, se puede emplear una cantidad -
equivalente de unidades siloxano de la fórmula I anterior,
basado en la cantidad equivalente o unidad de ácido carbo
xílico presente en el copolímero de etileno. Por cantida-
5 des equivalentes o unidades se entiende que hay al menos
un grupo funcional caracterizado por X en la fórmula I -
por cada grupo carboxi en el copolímero de etileno. En al
gunos casos, puede ser deseable emplear una cantidad me-
nor de la equivalente. Usualmente, una cantidad mayor de
10 la equivalente de siloxano no produce ventajas suficien-
tes, pero tampoco desventajas. En la mayor parte de los -
casos, no se requiere más de aproximadamente 60% en peso
de siloxano, basado en el peso del copolímero de etile-
no. Se pueden obtener algunos resultados ventajosos uti-
15 lizando cantidades tan pequeñas como 0,1% de siloxano ba-
sado en el peso del copolímero de etileno.

La cantidad de copolímero empleado depende de -
la utilización para la que se emplee el substrato. Si el
copolímero sirve para la función de estratificar dos pie-
20 zas de vidrio conjuntamente para producir vidrio de segu-
ridad, la cantidad de copolímero de etileno es típicamen-
te muy grande, por ejemplo incluso tan grande como 25% en
peso del vidrio empleado. Típicamente, la cantidad del co-
polímero de etileno dispuesto sobre el substrato, basado
25 en el peso del substrato, es muy pequeña, usualmente no -
superior a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso
del substrato. De la manera más usual, la cantidad no pa-
sa de 5% en peso y puede ser tan pequeña como 0,1% en pe-
so y obtenerse todavía resultados eficaces en ciertas zo-
30 nas. Por ejemplo, en el tratamiento de la fibra de vidrio



empleada para reforzar polímeros de olefinas tales como polipropileno, se pueden emplear típicamente cantidades tan pequeñas como 0,5% a 3% en peso, basado en el peso de la fibra de vidrio.

5 Cuando se emplea un procedimiento de dos etapas para aplicar el siloxano y el copolímero de etileno sobre la superficie del substrato, es común recubrir primeramente con una solución o dispersión acuosa del siloxano o siloxanol obtenido por la hidrólisis de los silanos de la -
10 fórmula II, sobre la superficie del substrato, seguido por secado, típicamente a una temperatura superior a 50°C, preferiblemente superior a 100°C. Las temperaturas que -
realizarían la destrucción del siloxano no deberán emplearse. Sobre el substrato recubierto se aplica un recubrimien-
15 to del copolímero de etileno. El copolímero de etileno puede estar en la forma de una película, emulsión, solución, dispersión, y similares.

Una vez aplicado a la superficie del substrato, es calentado suficientemente, típicamente por encima de -
20 su temperatura de transición de segundo orden, usualmente por encima de 50°C, y lo más preferiblemente a una temperatura superior a 100°C, para llevar a cabo una forma de interacción entre el copolímero y el siloxano.

El silano puede ser mezclado previamente con el
25 copolímero de etileno antes de la adición o recubrimiento de ambos sobre la superficie del substrato. El silano puede ser añadido al copolímero fundido antes de extrusión, en la forma de una película, o a una solución en disolven-
te del copolímero o a una emulsión del copolímero. En el
30 caso de una emulsión, el silano tenderá a hidrolizarse an



tes de recubrir la superficie. En los otros casos, el silano se hidrolizará cuando sea introducido en la superficie simplemente por reacción con la superficie y con la humedad de la atmósfera.

5 Después que el copolímero y el silano o siloxano mezclados se han dispuesto sobre la superficie, ésta es calentada a una temperatura típicamente superior a -75°C , y preferiblemente superior a 100°C , pero por debajo de la temperatura a la cual el copolímero o el silano o siloxano son afectados de manera desfavorable. Se cree que mediante este tratamiento térmico se obtiene una reacción entre el grupo carboxi del copolímero y los grupos funcionales del siloxano o silano, que conduce a una unión más íntima del copolímero con la superficie del substrato. La estructura de siloxano proporciona una adherencia más íntima y eficaz con la superficie del substrato. Algunas teorías dicen que el siloxano se une químicamente con la superficie, y otras atribuyen la buena unión a la humectación aumentada de la superficie.

10

15

20 Independientemente de cual de las teorías sea la exacta, se cree que la estructura de siloxano es la porción que proporciona la adherencia aumentada. El radical orgánico funcional del siloxano se cree que se combina con los grupos carboxi del copolímero de etileno para alcanzar la unión más íntima posible entre el copolímero y el substrato.

25

El siguiente ejemplo está presentado solamente para ilustrar este invento y no para limitarlo.

EJEMPLO.-

30 Las resinas aglutinantes empleadas en este -



ejemplo están caracterizadas de la siguiente manera:

5 "Aglutinante 1" - Un látex de un copolímero de etileno y ácido acrílico que contiene 5,2% en peso, basado en sólidos polímeros, de unidades monómeras del ácido acrílico, y un índice de fusión del copolímero menor de 0,01. El látex tiene un contenido de sólidos de 53,1% en peso, un tamaño medio de partículas de 0,36 micras y un pH de 5,0.

10 "Aglutinante 2" - Un látex de un copolímero de etileno y de ácido acrílico que contiene 9,9% en peso, basado en sólidos polímeros, de unidades monómeras del ácido acrílico, y un índice de fusión del copolímero menor de 0,01. El látex tiene un contenido de sólidos de 52,2% en peso, un tamaño medio de partículas de 0,36 micras y un pH de 2,5.

15 "Aglutinante 3" - Un látex de un copolímero de etileno y ácido acrílico que contiene 17,5% en peso, basado en sólidos polímeros, de unidades monómeras del ácido acrílico, y un índice de fusión del copolímero menor de 0,01. El látex tiene un contenido de sólidos de 50,4% en peso, un tamaño medio de partículas de 0,36 micras y un pH de 2,6.

20 "Aglutinante 4" - Un látex de un copolímero de etileno y ácido acrílico que contiene 8,9% en peso, basado en sólidos polímeros, de unidades monómeras del ácido acrílico, y un índice de fusión del copolímero de 133. El látex tiene un contenido de sólidos de 51,3% en peso, un tamaño medio de partículas de 0,38 micras y un pH de 2,4.

25 "Aglutinante 5" - Un látex de un copolímero de etileno y de ácido acrílico que contiene 16,8% en peso, -



basado en los sólidos de polímero, de unidades monómeras del ácido acrílico, y un índice de fusión del copolímero menor de 0,01. El látex tiene un contenido de sólidos de 16,2% en peso, un tamaño medio de partículas de 0,33 micras y un pH de 3.

"Aglutinante 6" - Una dispersión acuosa de una sal de amonio de un copolímero de etileno y ácido acrílico que contiene 19,8% en peso, basado en sólidos poliméricos, de unidades monoméricas del ácido acrílico y un índice de fusión del copolímero de 44. La dispersión tiene un contenido de sólidos de 19,6% en peso, un tamaño medio de partículas menor de 0,1 micras y un pH de 9,9.

El silano empleado en este ejemplo es gamma-aminopropil (trietoxi)-silano, y cuando se emplea tal como se indica en la tabla que sigue, está presente en un porcentaje en peso, basado en el peso de los sólidos del aglutinante de resina.

Los aglutinantes, con o sin el silano contenido en ellos, tal como se indica en la Tabla que sigue, son aplicados sumergiendo un haz (o mecha) de "fibras de vidrio aprestadas con agua" continuas (el agua es el único apresto para las fibras de vidrio), cada una de las fibras de la cual tiene un diámetro de 0,013 mm, y el haz (o mecha) húmedo es secado a 260°C a velocidades de 10,5 a 12 m por minuto para añadir 1% en peso de aglutinante (con o sin silano), basado en el peso del vidrio. Las fibras de vidrio tratadas y secadas son cortadas a una longitud de 6 mm y son mezcladas mecánicamente con una resina para moldeo de polipropileno que tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 200 micras, proporcionando



una mezcla que contiene 40% en peso de fibras de vidrio - cortadas y tratadas y 60% en peso de resina de polipropileno. Una mezcla a fondo de fibras de vidrio y resina de polipropileno es introducida en un extrusor de tornillo -
 5 sin fin vertical para producir un monofilamento de 10 mm. de diámetro. El monofilamento es introducido en un molde macho-hembra de 200 mm x 200 mm x 3 mm en que el molde ma-
 cho es una chapa superior de placa plana y el filamento - es moldeado por compresión para formar placas de 200 mm x
 10 200 mm x 3 mm, de la cual se cortan probetas para ensayo de flexión de 100 mm x 13 mm x 3 mm. Las probetas son ensayadas en cuanto a resistencia a la flexión utilizando -
 una Máquina de Ensayo Balwin P. T. E., de acuerdo con la norma ASTM -790.


15 La siguiente tabla muestra los resultados

Aglutinante de resina	% en peso de silano	Resistencia a la flexión kg/cm ²
1	-	560
20 1	16,0	910
2	-	595
2	30,4	833
3	-	623
3	53,7	707
25 4	-	574
4	27,4	707
5	-	539
5	51,7	924
6	-	602
30 6	60,8	910



Tal como se muestra en el Ejemplo, la fibra de vidrio puede ser tratada con la mezcla de siloxano orgánico-funcional y copolímero de etileno, y la fibra tratada puede ser mezclada con un polímero olefínico tal como polipropileno, polietileno, polibutadieno-1,3, poli-1-buteno y similares, para formar mezclas que pueden ser moldeadas en un extrusor, incluyendo el moldeo por inyección para formar artículos plásticos reforzados configurados, sin la destrucción de las fibras de vidrio que tendría lugar en un tratamiento en que estuvieran ausentes el siloxano y el copolímero de etileno. Además, tal como se muestra en el Ejemplo, la presencia del siloxano, que resulta de la hidrólisis de gamma-amino propil (trietoxi) silano en los látices acuosos o en las dispersiones acuosas, aumenta el refuerzo de la resina de polipropileno con fibra de vidrio. El siloxano solo, estando ausente el copolímero de etileno, no da resultados tan buenos como la combinación de siloxano y copolímero de etileno. Así, el tratamiento de fibra de vidrio tal como se prescribe de acuerdo con este invento no solamente protege a la fibra de vidrio durante el moldeo sino también rinde un producto moldeado que tiene mayor resistencia mecánica.

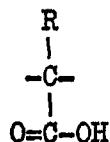
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 17 de Mayo de 1.968, No. 729.948, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

205 

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se -
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años son los si-
guientes:

10 1.- Un procedimiento de tratar un sustrato -
inorgánico caracterizado porque se dispone sobre dicho -
sustrato una mezcla de un compuesto de organosilicio y -
un copolímero de etileno, conteniendo dicho compuesto de
organosilicio grupos orgánicos unidos al silicio de éste
por medio de un enlace de carbono a silicio y contiene al
15 menos un grupo funcional que es condensable con un grupo
de ácido carboxílico, y conteniendo dicho copolímero de -
etileno unidades de la fórmula:



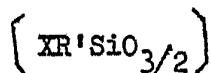
20 en que R es hidrógeno o alcoholo de 1 a aproximadamente -
4 átomos de carbono, y disponer dicho compuesto de organo-
silicio sobre dicho sustrato en forma de un organosiloxa-
no.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en que el copolímero de etileno contiene unidades monomé-
ricas de etileno en una cantidad de al menos 40% de las -
unidades monoméricas del polímero y al menos 1% de las -
unidades monoméricas del polímero contienen -COOH.

30 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1
en que el siloxano contiene la fórmula unitaria repetida



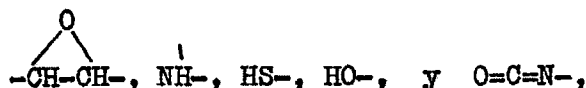
29



5 en que R' es un radical hidrocarbonado saturado divalente que contiene al menos 3 átomos de carbono en sucesión separando allí el X del Si, y X es un grupo funcional que es condensable con un grupo carboxílico.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en que X es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en:

10



15

del cual al menos una valencia libre está unida a R' y cualquier valencia libre remanente está unida con hidrógeno.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el substrato tratado es mezclado con una resina de poliolefina.

20

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en que la resina de poliolefina es resina de polipropileno.

7.- Un procedimiento de tratar un substrato inorgánico.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

29 FNE



Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 FNE 1889