

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 21	NUMERO 442.229	15 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 30-10-75	

P.- 61.036

HA Patente  
OZ 74 096

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 24 51 706.4	31-10-74	Rep. Fed. Al.

64 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08K; B05D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

63 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA ADHERENCIA DE MATERIALES DE CAR- GA INORGANICOS EN POLIMEROS CON AYUDA DE SILANOS"
--

70 SOLICITANTE (ES) DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 521 Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana
--

75 INVENTOR (ES) Dr. Jürgen Amort y Dr. Heinz Nestler
--

76 TITULAR (ES)
-----------------

77 REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ
--

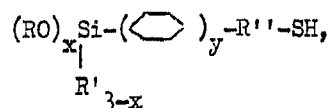
Objeto del presente invento es un procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas u oxídicas inorgánicas, que a continuación del tratamiento previo son unidas con polímeros. El tratamiento previo aumenta la unión entre los materiales metálicos u oxídicos inorgánicos y los polímeros.

Es sabido que puede someterse a tratamiento a superficies oxídicas con silanos que contienen grupos mercapto, con el fin de mejorar de este modo la unión de esta sustancia con caucho reticulado con azufre. La utilización de estos silanos que contienen grupos mercapto tropieza no obstante con la dificultad de que al mezclar caucho con los materiales previamente tratados con ellos, éste manifiesta una reactividad indeseable e imposible de ser gobernada, que se exterioriza en el hecho de que la vulcanización se inicia demasiado pronto; estos tiempos acortados de iniciación de la vulcanización dificultan una transformación uniforme y regulada de las masas de caucho.

Ya se intentó orillar estas dificultades por empleo de silanos que contenían grupo tetrasulfuro de la fórmula general .  
 $(RO)_3Si-R'-S_4-R'-Si(OR_3)$  [R=radical alcohilo, R'=radical alcohileno].  
Este modo de procedimiento aportó ciertamente una mejora de las propiedades para transformación de las masas de caucho; no obstante, tropieza con la dificultad de que estos silanos que contienen puentes de azufre pueden ser preparados en forma pura, en la que tienen que ser empleados, sólo con dificultad.

Las mencionadas desventajas son superadas de acuerdo con el invento si sobre las superficies se aplica una solución que contiene

a) mercaptosilanos de la fórmula general



5

en la que R representa radicales alcohilo o alcoxialcohilo iguales o diferentes con 1 a 8 átomos de carbono; R' representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 4 átomos de carbono; R'' representa un radical hidrocarbonado divalente con 1 a 10, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono de cadena recta o ramificada, que contiene eventualmente heteroátomos;  $x$  puede tener el valor 0 a 3 e  $y$  puede tener el valor de 0 ó 1; y

10

b) un agente oxidante conocido para la oxidación de mercaptanos con el fin de formar disulfuros; y a continuación se seca.

15

Como disolventes son apropiados tanto agua como también alcoholes acuosos. En el caso de utilización de alcoholes se emplean preferiblemente alcoholes  $C_{1-4}$ . No obstante, el disolvente orgánico puede ser también otro disolvente miscible o emulsionable con agua, que posea una capacidad para disolver el mercaptosilano.

20

En el caso de emplearse alcoholes u otros disolventes orgánicos es importante que éstos se presenten en mezcla con agua, para que en la solución se puedan formar grupos silanol.

La concentración del mercaptosilano en el disolvente depende de la superficie específica del material que se ha de someter a tratamiento. Puede oscilar entre 0,01% y 60%. De modo preferente, se emplea

25

un margen entre 0,1 y 10%. Los alcoholes preferidos son alcoholes  $C_1$  hasta  $C_4$ .

5 La concentración del agente oxidante se escoge de modo correspondiente a la concentración del mercaptosilano. El agente oxidante debe estar en tal caso en exceso con respecto a la cantidad estequiométricamente necesaria. La cantidad estequiométricamente necesaria es en tal caso la cantidad que es teóricamente necesaria para efectuar la oxidación de mercaptanos con el fin de formar disulfuros. El margen preferido del exceso se encuentra entre 10 y 50% de la cantidad estequiométricamente necesaria.

10 Como agentes oxidantes son apropiados, además del oxígeno del aire en unión con un catalizador (por ejemplo Fe ó Cu), peróxido de hidrógeno o los agentes oxidantes que están descritos en Houben-Wely "Methoden der Organischen Chemie", 4ª Edición (1.955), Volumen 9, páginas 15 59 a 65. Dependiendo del agente oxidante empleado o del mercaptosilano utilizado, al efectuar la aplicación de las soluciones sobre las superficies que se han de someter a tratamiento puede trabajarse en margen ácido o en margen alcalino.

20 Las superficies oxidicas y metálicas que son tratadas previamente según el presente procedimiento, abarcan tanto superficies oxidicas minerales naturales como también los productos preparados por vía sintética. También deben entenderse dentro de este concepto minerales que contienen silicatos y carbonatos. A modo de ejemplo se mencionarán: cuarzo, mica, amianto, silicatos de aluminio, caolines, ácidos silícicos, 25 óxido de hierro, óxido de titanio, greda, fibras de vidrio, hierro, co-

bre, zinc, aluminio así como aleaciones tales como latón y bronce. Los polímeros, cuya adherencia es mejorada mediante el tratamiento previo de acuerdo con el invento sobre las superficies mencionadas, abarcan tipos naturales y sintéticos de caucho, productos de polimerización tales como poli(cloruro de vinilo) y productos de policondensación o de poliadición tales como resinas de resol, resinas de furano, resinas epoxídicas o resinas de poliuretano.

El tratamiento previo de las superficies mencionadas con la solución según el invento se efectúa preferiblemente a temperaturas por debajo de 30°C, con el fin de evitar una indeseable oxidación ulterior del enlace disulfuro. Además de ello, es aconsejable emplear soluciones recientemente preparadas a base de mercaptosilano y agente oxidante.

La aplicación de la solución sobre las superficies puede efectuarse de acuerdo con cualesquiera modos de procedimiento, por ejemplo por inmersión, rociado o aplicación con brocha. Después de la aplicación se somete a un proceso de secado al material que ha sido silanizado de este modo.

Ejemplo:

Hilos de vidrio aprestados con agua son sumergidos durante un minuto en una solución alcohólica acuosa al 0,5% de  $\chi$ -mercaptopropiltrióxido de silano, que contiene 0,2% de peróxido de hidrógeno y un valor de pH de alrededor de 8, son dejados escurrir y secados durante 15 minutos a 130°C. La solución fue investigada, directamente antes del tratamiento, en cuanto a la existencia de mercaptano y los resultados encon-

trados fueron negativos. A continuación de ello los hilos de vidrio apretados fueron sumergidos en una resina epoxídica y transformados en barras redondas de GFK (caucho reforzado con hilos de vidrio). Las barras obtenidas son endurecidas a 130°C durante 17 horas.

5 De las barras endurecidas se determina la resistencia a la flexión tanto de acuerdo con la norma DIN 53.432 como también después de un almacenamiento durante 72 horas en agua hirviendo.

Los resultados están recopilados en la siguiente tabla:

10 Resistencia a la flexión de barras redondas de resina epoxídica reforzadas con fibras de vidrio (Kp/cm<sup>2</sup>)

Agente favorecedor de adharencia	sin	con
	almacenamiento en agua	
15 a) ninguno	9.500	4.500
b) γ-aminopropiltri- toxisilano	9.600	7.600
c) Producto de oxida- ción de HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10.400	8.300

20.

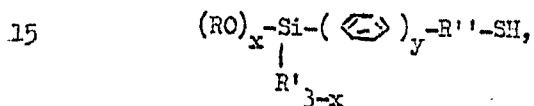
Los ensayos a) y b) sirven para fines comparativos. El ejemplo muestra que la oxidación del mercaptosilano en solución proporciona productos que manifiestan un óptimo efecto favorecedor de la adherencia, a pesar de que no están presentes grupos mercapto.

25

## REIVINDICACIONES

5                    Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10                    1ª.- Procedimiento para aumentar la adherencia de materiales de carga inorgánicos en polímeros con ayuda de silanos, caracterizado porque se aplica sobre la superficie del material de carga una solución acuosa que contiene de 0,01 a 60% en peso de un mercaptosilano de la fórmula



en la que R representa radicales alcohol o alcoxi alcohol iguales o diferentes con 1 a 8 átomos de carbono; R' representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 4 átomos de carbono; R'' representa un radical hidrocarbonado divalente con 1 a 10, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, que contiene eventualmente heteroátomos; x puede tener el valor 0 a 3, e y puede tener el valor 0 ó 1; y un agente oxidante conocido para la oxidación de mercaptanos con el fin de formar disulfuros; a continuación se seca el

25

material de carga así tratado; y, seguidamente, se introduce el material de carga de manera en sí conocida en el polímero.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente oxidante está presente en la solución en un  
5 exceso de 10 a 50% referido a la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplea una solución alcohólica acuosa.

4ª.- Procedimiento para aumentar la adherencia de ma-  
10 teriales de carga inorgánicos en polímeros con ayuda de silanos.

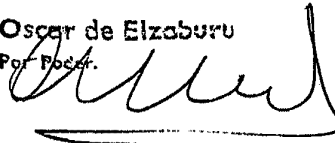
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 01. ABR. 1977

P.A. Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



20

25