



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 907**

51 Int. Cl.:  
**B29B 15/10** (2006.01)  
**B29C 67/24** (2006.01)  
**C08K 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05729759 .0**  
96 Fecha de presentación : **07.03.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1722952**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2006**

54 Título: **Artículo compuesto que comprende un elemento de refuerzo metálico embebido en un material polimérico termoplástico.**

30 Prioridad: **09.03.2004 EP 04100938**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2011**

73 Titular/es: **NV Bekaert SA**  
**Bekaertstraat 2**  
**8550 Zwevegem, BE**

72 Inventor/es: **Garamszegi, László;**  
**Pax, Gabrielle Milly;**  
**Bouchet, Jérôme;**  
**Michaud, Véronique;**  
**Manson, Jan-Anders E. y**  
**Mauer, Daniel**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 355 907 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

**Campo del invento**

5 El invento se refiere a un artículo compuesto que comprende al menos un elemento de refuerzo metálico embebido dentro de un material polimérico, estando dicho elemento de refuerzo metálico al menos parcialmente recubierto con una capa promotora de la adhesión, estando dicha capa promotora de la adhesión intercalada entre dicho elemento de refuerzo metálico y dicho material polimérico como es conocido de forma general en el estado del arte. El invento se refiere además a un método de fabricación de un artículo compuesto y al uso de un artículo compuesto de este tipo como artículo reforzado.

**Antecedentes del invento**

10 Los materiales poliméricos con refuerzo metálico son atractivos para muchas aplicaciones ya que combinan alta resistencia y bajo peso. Sin embargo, un problema muy conocido asociado con los materiales poliméricos con refuerzo metálico, y más en concreto los materiales poliméricos termoplásticos no polares tales como las poliolefinas, es la dificultad para obtener una buena adhesión entre el elemento de refuerzo metálico y el material polimérico termoplástico.

15 Muchos investigadores intentaron mejorar la adhesión entre el metal y el material polimérico. Los intentos comprenden por ejemplo la modificación del polímero en masa o la modificación físico-química de una o de ambas superficies de los constituyentes. Por ejemplo, industrialmente se usa anhídrido maleico para aumentar la funcionalidad del polímero con el fin de mejorar la adhesión entre acero y polímero. Se han propuesto agentes de acoplamiento, tales como los silanos, para mejorar la adhesión entre el metal y el material polimérico. En el estado del arte también se sabe que los recubrimientos basados en epoxi y en cromo aumentan la resistencia a la corrosión y mejoran la adhesión entre la superficie del metal y los recubrimientos poliméricos. Sin embargo, estos recubrimientos muestran varios inconvenientes.

20 Por ejemplo, los recubrimientos basados en epoxi absorben humedad con facilidad. Debido a la difusión del agua absorbida en la interfase epoxi-acero se puede debilitar la fuerza de adhesión interfacial. Por otro lado, los recubrimientos basados en cromo son muy tóxicos por lo preferiblemente se evita su aplicación.

25 Debido a que para muchas aplicaciones se desea una alta resistencia a la corrosión, son necesarios tratamientos adicionales.

Del documento WO-A-006010 se conoce un promotor de la adhesión que comprende un silano organofuncional y un polímero hiper-ramificado.

**Resumen del invento**

30 Es un objeto del presente invento evitar los inconvenientes de la técnica anterior.

Es otro objeto del presente invento mejorar la unión metal-material polimérico por medio de una capa promotora de la adhesión.

35 Es también un objeto del invento mejorar la resistencia contra el envejecimiento, la corrosión, las cargas dinámicas y las fuerzas cortantes que actúan a través de la interfase.

Es un objetivo adicional del presente invento crear una interfase endurecida entre un elemento de refuerzo metálico y una matriz polimérica.

40 De acuerdo con un primer aspecto del presente invento se proporciona un artículo compuesto que comprende al menos un elemento de refuerzo metálico embebido dentro de un material polimérico. El elemento de refuerzo metálico está al menos parcialmente recubierto con una capa promotora de la adhesión. Esta capa promotora de la adhesión está intercalada entre el elemento de refuerzo metálico y el material polimérico. La capa promotora de la adhesión comprende al menos un primer componente y un segundo componente. El primer componente comprende un silano organofuncional y el segundo componente comprende un polímero hiper-ramificado. La capa promotora de la adhesión también puede comprender un producto de reacción de los componentes primero y segundo.

45 Preferiblemente, el segundo componente está presente en una concentración inferior al 20% en peso. Más preferiblemente, la concentración del segundo componente es menor que el 15% en peso, por ejemplo, el 10% en peso o el 5% en peso.

**Silanos organofuncionales**

Los silanos organofuncionales son compuestos de acuerdo con la siguiente fórmula:

50  $Y-(CH_2)_n - SiX_3$

en la cual:

- Y representa a un grupo organofuncional elegido de entre  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{R}-\text{NH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ , 2, 3, epoxipropoxi, HS- y Cl-
- 5 X representa a un grupo funcional siliconado elegido de entre  $-\text{OR}$ ,  $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}'$ ,  $-\text{Cl}$  en el cual R y R' se eligen independientemente de entre los alquilos  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , preferiblemente  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ; y
- n es un número entero de 0 a 20, preferiblemente de 0 a 10 y más preferiblemente de 0 a 3.

Los silanos preferentes son silanos amino-organofuncionales que tienen al menos un grupo aminofuncional.

### **Polímeros hiper-ramificados**

10 Los polímeros hiper-ramificados se pueden describir de forma general como moléculas muy ramificadas tri-dimensionales que tienen una estructura de tipo árbol. Se caracterizan por un gran número de grupos terminales, los cuales se pueden funcionalizar con grupos a medida para garantizar su compatibilidad y reactividad.

Los grupos terminales son por ejemplo grupos hidroxilo, tiol, amino o epoxi.

Para el propósito de este invento el término "polímeros hiper-ramificados" también incluye a los dendrímeros, variaciones monodispersas de polímeros hiper-ramificados.

15 Los polímeros hiper-ramificados consisten normalmente en un iniciador o núcleo que tiene una o más posiciones reactivas y varias capas que se ramifican de moléculas que se extienden en cadena y opcionalmente una capa de una o más moléculas de terminación de cadena. Las capas se suelen llamar generaciones.

Los polímeros hiper-ramificados tienen preferiblemente de 1 a 5 generaciones.

20 En general, los polímeros hiper-ramificados tienen una media de al menos 16 grupos terminales por molécula para materiales de segunda generación, aumentando en un factor de al menos 2 para cada generación sucesiva. Por ejemplo, las masas molares medias numéricas de los polímeros hiper-ramificados de generación 2 suelen ser mayores de aproximadamente 1500 g/mol, y las masas molares aumentan exponencialmente con el número de generación o pseudo-generación, alcanzando aproximadamente 8000 g/mol para un polímero de pseudo-generación 4. Típicamente, el peso molecular de los dendrímeros será de aproximadamente 100 g/mol por grupo terminal, aunque esto variará de acuerdo con la formulación exacta.

25 La terminación de la cadena se realiza preferiblemente por adición de al menos un tapón de cadena monomérico o polimérico al polímero hiper-ramificado. Preferiblemente, se selecciona un tapón de cadena del grupo que consiste en un ácido o anhídrido carboxílico monofuncional saturado o insaturado alifático o cicloalifático que tiene 1-24 átomos de carbono; ácido o anhídrido carboxílico monofuncional aromático, un diisocianato, un oligómero o un aducto del mismo, 30 un éster glicídico de un ácido o anhídrido carboxílico monofuncional que tiene 1-24 átomos de carbono; un éter glicídico de un alcohol monofuncional con 1-24 átomos de carbono, un aducto de un ácido o anhídrido carboxílico mono-, di-, tri- o polifuncional saturado o insaturado alifático o cicloalifático que tiene 1-24 átomos de carbono; un aducto de un ácido o anhídrido carboxílico mono-, di-, tri- o polifuncional aromático; un epóxido de un ácido monocarboxílico insaturado o el correspondiente triglicérido, teniendo dicho ácido 3-24 átomos de carbono y un ácido amino.

### **Elemento de refuerzo metálico**

40 Como elemento de refuerzo metálico se puede considerar un alambre metálico, un cordón metálico, una banda o una cinta metálica. Los alambres metálicos pueden tener cualquier sección transversal tal como una sección transversal circular, ovalada o plana (rectangular). La resistencia a tracción de un elemento metálico es preferiblemente mayor de  $1500 \text{ N/mm}^2$ . El rango de la resistencia a tracción es por ejemplo entre  $1500$  y  $4000 \text{ N/mm}^2$ . Puede ser deseable utilizar cordones metálicos que tengan un alargamiento estructural.

Como elemento de refuerzo metálico también se pueden considerar estructuras que comprendan varios alambres metálicos. Ejemplos comprenden estructuras atadas, trenzadas, soldadas o tejidas que comprenden varios elementos metálicos.

45 Para proporcionar los elementos de refuerzo metálico del artículo compuesto de acuerdo con el invento se puede usar cualquier metal o aleación metálica. Preferiblemente, los metales o aleaciones metálicas se seleccionan de entre hierro, titanio, aluminio, cobre y aleaciones de los mismos. Las aleaciones preferidas comprenden aleaciones de acero de alto contenido en carbono o aceros inoxidables.

50 El elemento de refuerzo metálico o la estructura que comprende varios elementos metálicos se pueden recubrir con uno o más recubrimientos de aleación metálica antes de que se aplique la capa promotora de la adhesión. Los recubrimientos metálicos o de aleación metálica preferidos comprenden recubrimientos de zinc y de aleaciones de zinc

tales como recubrimientos de aleación zinc-cobre, zinc-aluminio, zinc-manganeso, aleación de zinc-cobalto, aleación de zinc-níquel, aleación de zinc hierro o aleación de zinc-estaño.

Un recubrimiento de zinc-aluminio preferido comprende un recubrimiento de zinc que comprende de 2 a 10% de aluminio y posiblemente de 0,1 a 0,4% de un elemento de tierra rara tal como Lantano y/o Cerio.

5 Para algunas aplicaciones, puede ser deseable utilizar estructuras híbridas, es decir, estructuras que combinen dos o más materiales diferentes tales como estructuras que comprendan alambres metálicos de dos o más metales o aleaciones metálicas diferentes o que comprendan alambres metálicos en combinación con filamentos no-metálicos tales como filamentos poliméricos o filamentos de vidrio. Un primer ejemplo comprende un cordón que tiene un núcleo polimérico como filamento interno y alambres metálicos, tales como alambres de acero, como filamentos externos. Otro ejemplo comprende una estructura tejida que comprende filamentos metálicos y filamentos poliméricos.

### **Material polimérico**

15 Cualquier polímero puede ser considerado como material polimérico. Los polímeros preferidos comprenden polímeros termoplásticos. Ejemplos de polímeros apropiados comprenden poliolefinas tales como polietileno o polipropileno o polietileno o polipropileno injertado con anhídrido maleico; poliamidas; poliuretanos; poliésteres; gomas tales como poliisopreno, cloropreno, estireno-butadieno, goma butil, gomas de nitrilo y de nitrilo hidrogenado/as, EPDM, ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) y PVC.

De acuerdo con un segundo aspecto del presente invento, se proporciona un método de fabricación de un artículo compuesto. El método comprende los pasos de:

- proporcionar un elemento de refuerzo metálico;
- 20 - aplicar una capa promotora de la adhesión sobre al menos una parte de dicho elemento de refuerzo metálico, comprendiendo dicha capa promotora de la adhesión un primer componente y un segundo componente, comprendiendo dicho primer componente un silano organofuncional y comprendiendo dicho segundo componente un polímero hiper-ramificado;
- 25 - embeber dicho elemento de refuerzo metálico recubierto con dicha capa promotora de la adhesión dentro de un material polimérico.

La capa promotora de la adhesión se puede aplicar de forma prehidrolizada o no-hidrolizada.

El método puede comprender además el paso de

- aplicar un recubrimiento de metal o de aleación metálica antes de la aplicación de dicha capa promotora de la adhesión.

30 De acuerdo con un tercer aspecto del presente invento, se proporciona el uso de un artículo compuesto como se ha descrito anteriormente para todo tipo de aplicaciones que requieran un polímero con refuerzo metálico. Un artículo compuesto de acuerdo con el presente invento se puede usar, por ejemplo, como banda para una manguera o como cable.

### **Descripción de las realizaciones preferentes del invento**

35 Se estudia la interfase entre acero y polietileno usando silano como capa promotora de la adhesión y usando una capa promotora de la adhesión de acuerdo con el presente invento.

40 Con el fin de evaluar el comportamiento mecánico, las muestras se ensayan por medio de un ensayo de fragmentación uniaxial in situ. Se usó una máquina de ensayo de tracción controlada por ordenador (MiniMat 2000 de Rheometric Scientific) con control de desplazamiento y provista de una célula de carga de 1000 N para estirar las muestras de sustrato metálico hasta una elongación  $\epsilon$  de 4%. Se optimizó cuidadosamente la sujeción de los sustratos de acero recubierto utilizando papel de lija, con el fin de evitar el deslizamiento de las muestras en las mordazas de sujeción. A continuación se analizó la morfología superficial de los sustratos de acero recubierto mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Philips XL30) y se comparó con la de las muestras antes de la deformación.

45 Se llevaron a cabo ensayos de fragmentación uniaxial in situ adicionales sobre muestras de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  con una máquina de ensayo de tracción controlada por ordenador (Módulos de ensayo de materiales MICROTTEST, DEBEN Research), con control de desplazamiento y provista de una célula de carga de 200 N. Antes de montar el dispositivo en la cámara SEM, se optimizó cuidadosamente la fijación de los sustratos recubiertos utilizando papel de lija, con el fin de evitar el deslizamiento de la muestra en las mordazas de fijación. La unidad de tracción se montó en un microscopio SEM JEOL JSM-6300F, y la muestra se cargó por pasos hasta niveles de deformación nominal predefinidos. La aparición de daño en el recubrimiento bajo tracción se analizó sobre micrografías, con la longitud alineada en paralelo con el eje de tracción.

Las muestras comprenden sustratos recubiertos con una capa promotora de la adhesión. Como sustratos se consideran sustratos metálicos y sustratos poliméricos. Como sustrato metálico se usa una banda de acero que tiene un espesor de 50  $\mu\text{m}$  y una anchura de 6 mm. El sustrato polimérico ensayado comprende polietileno (PE) y polietileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PE) con un espesor entre 300 y 500  $\mu\text{m}$ .

5 Los sustratos de acero y polímero se recubrieron con un  $\gamma$ -(aminopropil)trietoxisilano ( $\gamma$ -APS) líquido, puro al 99% o con un  $\gamma$ -(aminopropil)trietoxisilano ( $\gamma$ -APS) modificado con un 10% en peso de un polímero hiper-ramificado epoxifuncional (HBP).

10 El silano  $\gamma$ -APS pertenece a una clase de trialkoxisilano organofuncional que hidroliza y condensa formando productos que van desde pequeños oligómeros a extensas redes polimerizadas entrelazadas. El modificador (HBP) es un HBP funcionalizado con epoxi, suministrado por Perstorp, Suecia. Este polímero hiper-ramificado tiene un peso de epoxi equivalente de 1080 g/eq y una funcionalidad epoxi teórica de 11.

El  $\gamma$ -APS/HBP se diluyó en un 95% en peso de etanol antes del recubrimiento por rotación. Los sustratos se recubrieron mediante recubrimiento por rotación utilizando disolución fresca y básica de respectivamente 5% en peso de  $\gamma$ -APS y 5% en peso de  $\gamma$ -APS + 10% en peso de HBP en etanol.

15 Los ensayos de fragmentación sobre sustratos de acero han mostrado que no se observa fisuración en los recubrimientos de silano puros y en los modificados con HBP hasta una deformación del 4%. La máxima elongación posible para el sustrato de acero usado es del 4,5 %. Ensayos de fragmentación in-situ sobre los sustratos de polietileno modificado han mostrado que los puntos de inicio de fisura, es decir, la deformación a la cual aparece la primera fisura, del silano puro y del silano modificado con HBP son similares, a ligeramente menos del 10% de deformación. Sin embargo, el mecanismo de propagación de fisuras cambia cuando se añade HBP al recubrimiento de silano. De hecho, se observa la propagación recta de las fisuras en el recubrimiento de silano puro mientras que se produce una propagación en forma de serpiente de las fisuras cuando se ha añadido HBP al silano. Se observó que añadiendo HBP al silano se crea una nueva interfase con una red que comprende una separación de fase entre ambos componentes.

25 Los ensayos de fragmentación in-situ indican que el nódulo HBP puede detener, desviar o ralentizar las fisuras. Estos resultados tienden a señalar que el HBP no tiene influencia sobre el punto de inicio de fisura, pero muestran un efecto de endurecimiento cuando se añade al recubrimiento de silano.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un artículo compuesto que comprende al menos un elemento de refuerzo metálico embebido dentro de un material polimérico, estando dicho elemento de refuerzo metálico al menos parcialmente recubierto con una capa promotora de la adhesión, estando dicha capa promotora de la adhesión intercalada entre dicho elemento de refuerzo metálico y dicho material polimérico, **caracterizado porque** dicha capa promotora de la adhesión comprende un primer componente y un segundo componente, comprendiendo dicho primer componente un silano organofuncional y comprendiendo dicho segundo componente un polímero hiper-ramificado.
- 10 2. Un artículo compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho segundo componente está presente en una concentración menor del 20% en peso.
- 10 3. Un artículo compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el cual dicho silano organofuncional comprende un silano amino-organofuncional.
- 15 4. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho polímero hiper-ramificado tiene de 1 a 5 generaciones.
- 15 5. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho polímero hiper-ramificado tiene al menos un grupo terminal funcional.
- 20 6. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho polímero hiper-ramificado tiene una media de al menos 16 grupos terminales por molécula.
- 20 7. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho polímero hiper-ramificado tiene una media de al menos 32 grupos terminales por molécula.
- 20 8. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el cual dichos grupos terminales son grupos hidroxilo, tiol, amino o epoxi.
- 25 9. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho elemento de refuerzo metálico comprende un elemento metálico alargado o una estructura que comprende varios elementos metálicos alargados.
- 25 10. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho elemento de refuerzo metálico se recubre con al menos un recubrimiento metálico o de aleación metálica antes de que se aplique la capa promotora de adhesión.
- 30 11. Un artículo compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual dicho recubrimiento metálico o de aleación metálica comprende zinc o una aleación de zinc.
- 30 12. Un artículo compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho material polimérico comprende un material polimérico termoplástico.
- 30 13. Un método de fabricación de un artículo compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, comprendiendo dicho método los pasos de
  - 35 - proporcionar un elemento de refuerzo metálico;
  - 35 - aplicar una capa promotora de la adhesión sobre al menos una parte de dicho elemento de refuerzo metálico, comprendiendo dicha capa promotora de la adhesión un primer componente y un segundo componente, comprendiendo dicho primer componente un silano organofuncional y comprendiendo dicho segundo componente un polímero hiper-ramificado;
  - 40 - embeber dicho elemento de refuerzo metálico recubierto con dicha capa promotora de la adhesión dentro de un material polimérico.
- 40 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además el paso de
  - 40 - aplicar un recubrimiento de metal o de aleación metálica antes de la aplicación de dicha capa promotora de la adhesión.
- 45 15. El uso de un artículo compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como banda para una manguera.
- 45 16. El uso de un artículo compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como cable.