

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 715**

51 Int. Cl.:

B32B 5/08 (2006.01)

B32B 25/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2002 E 09015803 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2202058**

54 Título: **Material compuesto y procedimiento para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

15.01.2001 JP 2001006767

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.11.2014

73 Titular/es:

**DAICEL-EVONIK LTD. (100.0%)
2-18-1, Konan Minato-ku
Tokyo 108-8230, JP**

72 Inventor/es:

**IKUTA, TORU;
MUTSUDA, MITSUTERU y
KOMADA, HAJIME**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 519 715 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).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto y procedimiento para la preparación del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material compuesto (o una pieza de material compuesto) de una resina termoplástica unida a un caucho de manera solidaria que es útil para una pieza mecánica o un elemento de máquina, una pieza de automóvil, etcétera, y se refiere a un procedimiento para producir el mismo.

Antecedentes de la técnica

10 Se conoce un método de adhesión para adherir un artículo moldeado de resina a un artículo moldeado de caucho mediante un adhesivo como un procedimiento de unión de manera solidaria de un elemento moldeado de resina a un elemento moldeado de caucho. Sin embargo, el procedimiento que usa los adhesivos no sólo complica el procedimiento al producir un control problemático del procedimiento que resulta costoso sino que además no proporciona necesariamente una fuerza adhesiva suficiente.

15 Mientras tanto, se ha propuesto un material compuesto de una resina directamente unida a un caucho. Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 25682/1975 (documento JP-50-25682A) da a conocer un procedimiento para producir un material compuesto de caucho-plástico, que comprende frotar un componente de plástico termoplástico (por ejemplo, un poliformaldehído y un polímero olefínico) y un componente de caucho vulcanizado (por ejemplo, polibutadieno, nitrilo) compatible con el componente de plástico termoplástico poniendo en contacto entre sí para fundir o fusionar la superficie del plástico, y solidificar la superficie fundida de la resina poniendo en contacto del componente de resina termoplástica y el componente de caucho vulcanizado. Sin embargo, en el procedimiento, puesto que está restringida la configuración de la posición o el sitio de unión en el material compuesto, es difícil producir un material compuesto de un artículo moldeado de resina termoplástica y un artículo moldeado de caucho, que tengan cada uno una configuración complicada en un sitio de unión, y aumentar la productividad del material compuesto.

25 En cuanto a un material compuesto de poli(éter de fenileno)-caucho, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 204260/1986 (documento JP-61-204260A) da a conocer un procedimiento para producir un material compuesto, que comprende calentar una resina de la serie de poli(éter de fenileno) que puede tener un polímero estirénico y/o un aditivo junto con un caucho sintético que comprende SBR, BR, IR, IIR o similar en presencia del sistema de vulcanización. La bibliografía también da a conocer que un caucho que contiene dobles enlaces vulcanizable mediante azufre es adecuado como componente de caucho, y que un compuesto que contiene azufre se usa como agente de activación de la vulcanización. Además, un ejemplo comparativo (tabla 2) de la bibliografía da a conocer un ejemplo que usa una composición de caucho que comprende E-SBR o BR como componente de caucho y un agente de vulcanización que contiene peróxido o un agente de vulcanización que contiene azufre.

35 Con respecto a un material compuesto de resina ABS-caucho, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 301973/1993 (documento JP-5-301973A) da a conocer un procedimiento para producir un material compuesto, que comprende laminar una pieza moldeada de resina ABS y una hoja de caucho sin vulcanizar compuesta por un componente de caucho que tiene una tensión superficial crítica de 37 a 39 mN/m, y posteriormente calentar la hoja laminada para adherirla de manera solidaria. La solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 124803/1997 (documento JP-9-124803A) da a conocer un procedimiento para producir una pieza de material compuesto, que comprende calentar una resina termoplástica que contiene acrilonitrilo (por ejemplo, resina AS, resina ABS) con un caucho que contiene acrilonitrilo poniéndolos en contacto íntimo entre sí. Sin embargo, estos procedimientos restringen notablemente las especies de resinas y cauchos para la combinación porque la adhesión depende de la compatibilidad entre la resina termoplástica y el caucho, y por tanto las aplicaciones prácticas se limitan mucho.

45 Haciendo referencia a un material compuesto de poliamida-caucho, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 150439/1990 (documento JP-2-150439A), la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 133631/1991 (documento JP-3-133631A) y la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 138114/1991 (documento JP-3-138114A) dan a conocer un procedimiento para producir un material compuesto de poliamida-caucho, que comprende vulcanizar o reticular un componente de caucho poniendo en contacto una resina de la serie de poliamida en presencia del agente de vulcanización, en el que el componente de caucho comprende un caucho que contiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido, un peróxido, un agente de activación de la vulcanización (por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, isocianurato de trialilo) y un compuesto de alcoxisilano. En estos documentos, se usa una resina de la serie de poliamida que contiene un mayor número de grupos terminal que grupos carboxilo terminal como resina de la serie de poliamida alifática. Puesto que estos procedimientos utilizan una reacción entre un grupo amino y un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido, la combinación de especies de resinas y cauchos está restringida notablemente, y por tanto es difícil obtener un material compuesto de resina/caucho en una amplia combinación de la resina y el caucho.

La solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 11013/1995 (documento JP-7-11013A) da a conocer un procedimiento para producir una pieza de material compuesto de un caucho vulcanizado unido firmemente a una poliamida, que comprende vulcanizar o reticular un compuesto de caucho que se compone de un agente de vulcanización que contiene peróxido y un compuesto de silano poniendo en contacto un artículo moldeado de poliamida. La bibliografía da a conocer que el compuesto de caucho puede contener, si es necesario, un agente de activación de la vulcanización, y también da a conocer que, en un ejemplo comparativo (tabla 2), aunque se vulcanizó un caucho de EPDM que comprende un peróxido (Perkadox 14/40) y dimetacrilato de butanodiol (BDMA) en contacto con una resina de la serie de poliamida, no se efectuó una unión entre la resina y el caucho. Por tanto, la pieza de material compuesto se produce difícilmente sin un compuesto de silano caro.

La solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 156188/1996 (documento JP-8-156188A) da a conocer un procedimiento para producir una pieza de material compuesto, que comprende vulcanizar o reticular una pieza de caucho que contiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido poniendo en contacto estrechamente una pieza de resina que contiene grupo epoxi. Sin embargo, puesto que este procedimiento también usa una reacción entre el grupo epoxi y el grupo carboxilo, una especie combinada de la resina y el caucho está notablemente limitada, y es difícil obtener materiales compuestos ampliamente.

Con respecto a un procedimiento para producir un material compuesto de poliéster-caucho que comprende un poliéster termoplástico como componente duro y un caucho vulcanizado como componente blando, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 304880/1995 (documento JP-7-304880A) da a conocer un uso de un componente de caucho que comprende un caucho, un agente de vulcanización de peróxido, una maleimida di o polifuncional, y, si es necesario, un agente de activación de la vulcanización, y la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 166043/1995 (documento JP-7-166043A) propone usar un componente de caucho que comprende un caucho, un agente de vulcanización de peróxido, un compuesto de silano, y, si es necesario, un agente de activación de la vulcanización. Además, con respecto a una película o lámina de material compuesto que comprende una película de resina y una película de caucho, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 58605/1998 (documento JP-10-58605A) da a conocer un procedimiento para producir una película de material compuesto laminando una película de caucho (por ejemplo, caucho de silicona, caucho de la serie de etileno-propileno) que comprende un metacrilato polifuncional como agente de mejora de la adhesión sobre una película de sustrato (por ejemplo, una película de poliéster), y vulcanizando o reticulando el material laminado. Sin embargo, tales procedimientos producen dificultades para la unión de la película de poliéster a la película de caucho con una alta fuerza adhesiva.

Los documentos US5484848A, US5962146A, EP0422392A2, US5122420A, US5132182A y EP1226932A también dan a conocer materiales compuestos que comprenden una resina termoplástica unida a caucho.

Por tanto, las técnicas convencionales requieren investigación mediante ensayo y error para obtener una alta fuerza adhesiva en una combinación de una resina termoplástica y un caucho, y es difícil obtener de manera general o universal una combinación de una resina termoplástica con un caucho para que se unan firmemente entre sí.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto de una resina unida directamente a un caucho firmemente sin un adhesivo en una amplia gama de combinaciones de una resina y un caucho, y un procedimiento para producir el mismo.

Otro objeto de la invención es proporcionar un material compuesto excelente en fuerza adhesiva entre una resina y un caucho, y un procedimiento para producir el mismo.

Descripción de la invención

Los inventores de la presente invención investigaron intensamente, y finalmente encontraron que un átomo de hidrógeno y un átomo de azufre son altamente activos para un agente de generación de radicales, teniendo cada átomo un coeficiente de energía de interacción de orbitales específico según un método de orbitales moleculares, y es posible que una resina se una directamente a un caucho de manera general o universal por medio de una combinación de una resina termoplástica que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno o azufre altamente activos por molécula y un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales acompañado de la vulcanización o reticulación del caucho no vulcanizado en una amplia gama de combinaciones de la resina y el caucho.

Es decir, el material compuesto de la presente invención es un material compuesto que comprende una pieza de caucho vulcanizado obtenida mediante una vulcanización de un caucho no vulcanizado y una pieza de resina que comprende una resina termoplástica y que está unida directamente a la pieza de caucho, que comprende una combinación de una pieza de caucho vulcanizada con un agente de generación de radicales y una pieza de resina que comprende una resina termoplástica que tiene al menos 2 átomos, en promedio, seleccionados de un átomo de hidrógeno y un átomo de azufre por molécula, y cada átomo tiene un coeficiente de energía de interacción de orbitales S de no menos de 0,006, en el que el coeficiente de energía de interacción de orbitales S está representado por la siguiente fórmula (1):

$$S = (C_{\text{HOMO},n})^2 / |E_c - E_{\text{HOMO},n}| + (C_{\text{LUMO},n})^2 / |E_c - E_{\text{LUMO},n}| \quad (1)$$

5 en la que cada uno de E_C , $C_{HOMO,n}$, $E_{HOMO,n}$, $C_{LUMO,n}$ y $E_{LUMO,n}$ representa un valor calculado mediante un método de orbitales moleculares semiempírico MOPACPM3, representando E_C una energía de orbital (eV) de un radical del agente de generación de radicales, representando $C_{HOMO,n}$ un coeficiente de orbital molecular del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de un átomo de hidrógeno o de azufre de orden n que constituye una unidad constitutiva de la resina termoplástica, representando $E_{HOMO,n}$ una energía de orbital (eV) del HOMO, representando $C_{LUMO,n}$ un coeficiente de orbital molecular del orbital molecular ocupado más bajo (LUMO) del átomo de hidrógeno o de azufre de orden n que constituye la unidad constitutiva de la resina termoplástica y representando $E_{LUMO,n}$ una energía de orbital (eV) del LUMO.

Dicha combinación excluye o está sustancialmente libre de las siguientes combinaciones (1) a (3);

- 10 (1) una combinación de una resina de la serie de poliamida alifática que tiene un grupo amino y un caucho no vulcanizado que tiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido,
- (2) una combinación de una resina de la serie de poliamida alifática y un caucho no vulcanizado que comprende un compuesto de silano, y
- 15 (3) una combinación de una resina que contiene grupo epoxi y un caucho no vulcanizado que tiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido.

La combinación es cualquiera de las siguientes combinaciones:

(a) una combinación de una resina de la serie de poliamida en la que la razón (razón molar) de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales es de 50/50 a 100/0, y un caucho no vulcanizado que comprende un peróxido orgánico y un agente de activación de la vulcanización polifuncional,

20 en la que el agente de activación de la vulcanización polifuncional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (iso)cianurato de trialilo, un (met)acrilato tri o polifuncional y un compuesto de maleimida aromático;

25 (b)) una combinación de una resina de la serie de poliamida en la que la razón (razón molar) de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales es de 50/50 a 100/0, y un caucho no vulcanizado que comprende un peróxido orgánico y un agente de activación de la vulcanización polifuncional,

en la que el caucho comprende un caucho de etileno-propileno-dieno y un caucho de polioctenileno, y

el agente de activación de la vulcanización polifuncional comprende un compuesto orgánico que tiene al menos dos enlaces insaturados polimerizables por molécula.

30 La resina termoplástica incluye diversas resinas, por ejemplo, una resina de la serie de poliamida, una resina de la serie de poliéster, una resina de la serie de poliéter, una resina poliolefínica, una resina de la serie de poliuretano y un elastómero termoplástico. El caucho incluye diversos cauchos tales como un caucho de la serie de dieno, un caucho olefínico, un caucho acrílico, un caucho que contiene flúor y un caucho de la serie de uretano. El agente de generación de radicales incluye, por ejemplo, un peróxido orgánico, un azocompuesto y un compuesto orgánico que contiene azufre. Al menos un componente seleccionado del caucho no vulcanizado y la resina termoplástica puede comprender un agente de activación de la vulcanización (por ejemplo, un compuesto orgánico que tiene al menos dos enlaces insaturados polimerizables por molécula), y la resina termoplástica puede comprender un agente auxiliar de vulcanización (por ejemplo, un compuesto que tiene al menos 2 átomos de hidrógeno en promedio por molécula en el que cada átomo de hidrógeno tiene un coeficiente de energía de interacción de orbitales S de no menos de 0,006).

40 En el procedimiento de la presente invención, el material compuesto de una pieza de resina que comprende una resina termoplástica unida a una pieza de caucho que comprende un caucho vulcanizado se produce usando una combinación de la resina termoplástica mencionada anteriormente y un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales. El procedimiento puede comprender moldear un elemento o material de moldeo de resina y un elemento o material de moldeo de caucho poniendo en contacto dichos elementos o materiales entre sí, y vulcanizar o reticular el elemento de moldeo de caucho para producir un material compuesto de una pieza de resina unida a una pieza de caucho, en el que dicho elemento o material de moldeo de resina es cualquiera de una composición de resina y una pieza de resina, comprendiendo cada una la resina termoplástica, y dicho elemento o material de moldeo de caucho es cualquiera de una composición de caucho y un artículo premoldeado de caucho, comprendiendo cada uno al menos un caucho no vulcanizado y un agente de generación de radicales que es activo sobre una superficie que va a ponerse en contacto con dicha pieza o elemento de resina de moldeo. El agente de activación de la vulcanización puede incorporarse en al menos un componente seleccionado del caucho no vulcanizado y la resina termoplástica, y la resina termoplástica puede comprender el agente auxiliar de vulcanización.

55 Además, el procedimiento de producción de la presente invención también incluye un procedimiento que comprende moldear con calor el elemento o material de moldeo de resina y el elemento o material de moldeo de caucho

interponiendo un agente de activación de la vulcanización (y un agente de recubrimiento que comprende el agente auxiliar de vulcanización) sobre la superficie de contacto entre el elemento o material de moldeo de resina y el elemento o material de moldeo de caucho para producir un material compuesto que comprende la pieza de resina y la pieza de caucho unida a la pieza de resina.

5 Además, el procedimiento de la presente invención incluye un procedimiento para producir un material compuesto que comprende una pieza de resina que comprende la resina termoplástica y una pieza de caucho vulcanizado unida a la pieza de resina, que comprende moldear con calor la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado interponiendo un agente de activación de la vulcanización (y un agente de recubrimiento que comprende el agente
10 auxiliar de vulcanización) sobre la superficie de contacto entre la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado. En este procedimiento, una combinación de la resina y el caucho no se restringe a una combinación de la pieza de resina obtenida a partir de una composición de resina que comprende la resina termoplástica y la pieza de caucho vulcanizado obtenida a partir de una composición de caucho no vulcanizado que comprende un caucho no vulcanizado y un agente de generación de radicales, y pueden usarse diversas combinaciones de la resina y el caucho. El material compuesto de la pieza de resina unida a la pieza de caucho vulcanizado puede producirse
15 tratando (tratando mediante recubrimiento) una superficie de la pieza de resina con un disolvente que puede disolver o hinchar la pieza de resina, y poner en contacto la superficie tratada con la composición de caucho no vulcanizado. En este procedimiento, aunque se elimine un disolvente de la pieza de resina tratada con disolvente, puede realizarse la unión firme de la pieza de caucho vulcanizado a la pieza de resina poniendo en contacto la superficie tratada de la pieza de resina con la composición de caucho no vulcanizado.

20 Descripción detallada de la invención

[Pieza de resina]

Como resina termoplástica que constituye una pieza de resina, puede seleccionarse una resina que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno (un átomo de hidrógeno activo) o átomos de azufre (un átomo de azufre activo), y cada átomo es altamente activo para un agente de generación de radicales (a continuación en el presente
25 documento, el átomo de hidrógeno y el átomo de azufre puede denominarse átomo activo). Es decir, la resina termoplástica puede seleccionarse dependiendo de la especie del agente de generación de radicales, y contiene por ejemplo, un átomo activo que tiene un coeficiente de energía de interacción de orbitales S representado por la siguiente fórmula (1) de no menos del valor dado (por ejemplo, 0,006, y preferiblemente 0,008). El valor preferido del coeficiente de energía de interacción de orbitales S del átomo activo es de aproximadamente 0,006 a 0,06, y preferiblemente de aproximadamente 0,007 a 0,05 (particularmente de aproximadamente 0,01 a 0,045). El número de átomos activos en la resina depende de una posición o sitio de unión de un grupo funcional que tiene el átomo activo (por ejemplo, un extremo o extremo terminal, una cadena ramificada o una cadena principal), y puede ser, por ejemplo, de no menos de 2 (de aproximadamente 2 a 10000), preferiblemente de no menos de 2,5 (de
30 aproximadamente 2,5 a 5000), y más preferiblemente de no menos de 3 (de aproximadamente 3 a 1000) como promedio por molécula de resina termoplástica. El número de átomos activos por molécula de resina termoplástica es habitualmente de aproximadamente 2 a 100 (preferiblemente de aproximadamente 2,5 a 50, más preferiblemente de aproximadamente 3 a 25 y particularmente de aproximadamente 3 a 20). La selección de resina termoplástica que satisface tales condiciones, hace avanzar una reacción de reticulación sobre la superficie de contacto entre un componente de caucho y un componente de resina termoplástica en una vulcanización o un curado del componente de caucho para unirlos firme o fuertemente entre sí.

$$S = (C_{\text{HOMO},n})^2 / |E_c - E_{\text{HOMO},n}| + (C_{\text{LUMO},n})^2 / |E_c - E_{\text{LUMO},n}| \quad (1)$$

en la que cada uno de E_c , $C_{\text{HOMO},n}$, $E_{\text{HOMO},n}$, $C_{\text{LUMO},n}$ y $E_{\text{LUMO},n}$ representa un valor calculado mediante el método de orbitales moleculares semiempírico MOPACPM3, representando E_c una energía de orbital (eV) de un radical del agente de generación de radicales, representando $C_{\text{HOMO},n}$ un coeficiente de orbital molecular del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de un átomo de hidrógeno o de azufre de orden n que constituye una unidad constitutiva de la resina termoplástica; representando $E_{\text{HOMO},n}$ una energía de orbital (eV) del HOMO; representando $C_{\text{LUMO},n}$ un coeficiente de orbital molecular del orbital molecular ocupado más bajo (LUMO) del átomo de hidrógeno o de azufre de orden n que constituye la unidad constitutiva de la resina termoplástica y representando $E_{\text{LUMO},n}$ una energía de orbital (eV) del LUMO.

50 MOPACPM3 representado por la fórmula (1) es uno de los métodos de orbitales moleculares (MO). El método de orbitales moleculares es una de las aproximaciones para tratar una condición o un estado electrónico molecular, y se clasifica en tres métodos principales; un método empírico tal como la regla de Huckel, un método semiempírico que potencia una aproximación de la regla de Huckel, y un método no empírico que determina de manera estricta una función de orbital molecular sólo mediante cálculos. En los últimos años, con el desarrollo de sistemas informáticos, el método semiempírico y el método no empírico son métodos principales. El método de orbitales moleculares es el método más convincente que correlaciona una estructura molecular y la reactividad química de la misma. Por ejemplo, cuando se busca el término "método de orbitales moleculares" como palabra clave en JST Online Information System (JOIS), pueden encontrarse aproximadamente 53000 de un número registrado (periodo: de 1980 a mayo del 2000). El MOPACPM3 es el núcleo del método NDDO (omisión del solapamiento diferencial diatómico, *Neglect of Diatomic Differential Overlap*) que es uno de los métodos semiempíricos.

- 5 El MOPACPM3 se usa principalmente para estudiar una reacción de un compuesto orgánico, y se explica en muchas bibliografías y publicaciones [por ejemplo, "Molecular orbital method MOPAC guidebook" (Tsuneo Hirano, Kazutoshi Tanabe; Kaibundo, 1991), "Quantum Chemistry, 3ª edición revisada" (Teijiro Yonezawa *et al.*, Kagaku Dojin, 1983), "Calculation Chemistry guidebook" (traducido por Eiji Osawa *et al.*, escrito por Tim Clark, Maruzen, 1985)].
- 10 Una unidad constitutiva (o unidad básica) en la fórmula (1) significa una estructura molecular de modelado que comprende un extremo terminal de polímero y de aproximadamente 1 a 3 unidades de repetición. Es decir, es difícil calcular un orbital molecular para el propio compuesto polimérico mediante MOPACPM3, puesto que el compuesto polimérico tiene demasiados números de átomos por molécula. Por tanto, puede llevarse a cabo un cálculo para una estructura molecular de modelado (una unidad constitutiva o unidad básica) que comprende un extremo terminal de polímero y de aproximadamente 2 a 3 unidades de repetición. Por ejemplo, una estructura molecular (unidad de repetición) de poli(tereftalato de butileno) (PBT) está representada generalmente por una fórmula química $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O})_n-$, y el cálculo de un orbital molecular en la fórmula (1) puede realizarse para "HO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-C(=O)-C₆H₄-C(=O)-OH" como unidad constitutiva.
- 15 El coeficiente de energía de interacción de orbitales S representado por la fórmula (1) puede denominarse índice reactivo, y se define y explica en diversas publicaciones. Cuando se analiza una reactividad química, el coeficiente de energía de interacción de orbitales S se usa como parámetro para la reactividad química en general. Por ejemplo, "Introduction of Frontier orbital theory" (pág. 72, Shinichi Yamabe, Satoshi Inagaki, Kodansha Scientific, 1989) describe que un coeficiente de energía de interacción de orbitales S indica un concepto "referente a una interacción entre dos órbitas, (a) una diferencia de energía menor entre dos órbitas y (b) un solapamiento mayor entre dos órbitas hacen la interacción más fuerte". La fórmula (1) está basada en la idea de superdeslocalizabilidad (Sr) publicada en 1954 por el Dr. Fukui ganador de un premio Nobel (véase "To use a molecular orbital method", pág. 71, Minoru Imoto, Kagaku Dojin, 1986), se notifica una fórmula similar a la fórmula (1) a partir del concepto de Sr en diversas publicaciones y bibliografías.
- 20 Es este momento, es importante que el método de orbitales moleculares sea ampliamente conocido en el análisis de una estructura molecular y la reactividad química de la misma. Por tanto, un coeficiente de energía de interacción de orbitales S (1/eV) definido por la siguiente fórmula (1) no representa un mero valor conceptual, y representa un valor que significa un parámetro o propiedades de un material (por ejemplo, un peso molecular, un grupo funcional) para la definición del material.
- 25 La energía de orbital de radical E_C (eV) de un agente de generación de radicales se calcula preferiblemente basándose en una estructura molecular de radical usando MOPACPM3, y puede usarse un valor predeterminado basándose en la especie del agente de generación de radicales por conveniencia. Por ejemplo, el valor de E_C del agente de generación de radicales puede ser de -8 eV para un peróxido orgánico, -5 eV para un azocompuesto y -6 eV para un compuesto orgánico que contiene azufre excluyendo azufre.
- 30 Como átomo de hidrógeno que tiene un valor predeterminado (por ejemplo, 0,006) o más de un coeficiente de energía de interacción de orbitales S (un átomo activo de hidrógeno) en el caso en el que el agente de generación de radicales comprende un peróxido orgánico, pueden mencionarse, por ejemplo, un átomo de hidrógeno que constituye un grupo amino (-NH₂) (por ejemplo, un grupo amino terminal), un grupo imino (-NH-) (por ejemplo, un grupo imino terminal o de cadena principal, -NH- de un grupo amida), un grupo mercapto (-SH), un grupo metilo (-CH₃), un grupo metileno (-CH₂-) (un grupo metileno adyacente a un grupo electroatractor o de retirada de electrones, es decir, un grupo metileno activo) y un grupo metilidino (-CH=) (un grupo metilidino terminal o de cadena principal), etc.
- 35 Como átomo de azufre que tiene un valor dado (por ejemplo, 0,006) o más de un coeficiente de energía de interacción de orbitales S (un átomo de azufre activo) en el caso en el que el agente de generación de radicales comprende un peróxido orgánico, pueden mencionarse, por ejemplo, un átomo de azufre que constituye un grupo tio (-S-), un grupo mercapto (-SH), un grupo alquiltio (por ejemplo, un grupo alquiltio C₁₋₄ tal como un grupo metiltio, un grupo etiltio), un grupo sulfínico (-SO-), etc.
- 40 El grupo metilo incluye, por ejemplo, un grupo metilo que se une a una cadena de alquileo, una cadena de cicloalquileo o un anillo aromático; un grupo metilo que se une a un átomo de oxígeno (por ejemplo, un grupo metilo en un grupo metoxilo). El grupo metileno puede incluir, por ejemplo, un grupo metileno adyacente a un átomo de oxígeno que constituye una unidad de (poli)oxialquileo tal como una unidad de (poli)oximetileno y una unidad de (poli)oxietileno, y un grupo metileno adyacente a un átomo de nitrógeno que constituye un grupo amino o un grupo imino. El grupo metilidino incluye, por ejemplo, un grupo metilidino en posición α adyacente a un grupo amino o un grupo imino, y un grupo metilidino en posición α con respecto a un grupo amino en un grupo aminocicloalquilo.
- 45 El grupo metilo incluye, por ejemplo, un grupo metilo que se une a una cadena de alquileo, una cadena de cicloalquileo o un anillo aromático; un grupo metilo que se une a un átomo de oxígeno (por ejemplo, un grupo metilo en un grupo metoxilo). El grupo metileno puede incluir, por ejemplo, un grupo metileno adyacente a un átomo de oxígeno que constituye una unidad de (poli)oxialquileo tal como una unidad de (poli)oximetileno y una unidad de (poli)oxietileno, y un grupo metileno adyacente a un átomo de nitrógeno que constituye un grupo amino o un grupo imino. El grupo metilidino incluye, por ejemplo, un grupo metilidino en posición α adyacente a un grupo amino o un grupo imino, y un grupo metilidino en posición α con respecto a un grupo amino en un grupo aminocicloalquilo.
- 50 Es suficiente con que una resina termoplástica tenga una pluralidad de átomos activos (por ejemplo, no menos de 2) en promedio por molécula. Es decir, la resina termoplástica no está constituida habitualmente por una única molécula, y comprende una mezcla de numerosas moléculas que son parcialmente diferentes en estructura y longitud de cadena. Por tanto, no se requiere que esencialmente todas las moléculas de la resina termoplástica tengan una pluralidad de átomos activos, y el número de átomos activos en promedio por molécula debe ser de no
- 55

menos de 2 en el cálculo de una pluralidad de unidades constitutivas o básicas predominantes predecibles. Por ejemplo, puede calcularse el número de átomos de hidrógeno activos que constituyen un polímero que tiene una unidad de repetición $-(NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O))_n-$ (poliamida 66) basándose en una unidad constitutiva de modelado $NH_2-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-OH$, y cuando un agente de generación de radicales comprende un peróxido orgánico, un átomo de hidrógeno activo comprende 2 átomos de hidrógeno de un grupo NH_2 terminal (es decir, S es de no menos de 0,006). En este caso, puede calcularse un número promedio N de átomos de hidrógeno activos por molécula de poliamida 66 usando la siguiente fórmula (2) a partir de una razón de grupos NH_2 terminales y grupos $COOH$ terminales en un polímero (poliamida 66) como total;

$$N = 2 \times A \quad (2)$$

en la que A representa un número promedio de grupos NH_2 terminales por molécula.

Por ejemplo, en una razón de grupos NH_2 terminales/grupos $COOH$ terminales =1/1 (razón molar) en la resina, el número A de grupos NH_2 terminales por molécula es 1, y el número N de átomos de hidrógeno activo por molécula es igual a 2. Además, en 1/2 (razón molar) de grupos NH_2 terminales/grupos $COOH$ terminales, el número A de grupos NH_2 terminales por molécula muestra 2/3, y el número N de átomos de hidrógeno activo por molécula es de 4/3.

En el caso en el que la resina termoplástica es una mezcla de resinas que comprende una pluralidad de resinas diferentes en el número de átomos activos, el número de átomos activos en la mezcla de resinas puede representarse mediante un número promedio de átomos activos en cada resina. Es decir, el número de átomos activos aparentes en la mezcla de resinas puede estimarse calculando respectivamente un número promedio de átomos activos para cada resina basándose en una unidad constitutiva, y promediando el número calculado de átomos activos según una proporción (razón en peso) de la pluralidad de resinas. Por ejemplo, cuando la mezcla de resinas comprende (A) la poliamida 66 (N=2) mencionada anteriormente y (B) la poliamida 66 (N=4/3) mencionada anteriormente, y la razón de (A)/(B) (razón en peso) es de 1/1, puede contarse un número de átomos activos promedio N como de 5/3. Además, cuando la mezcla de resinas comprende (A) la poliamida 66 (N=2) mencionada anteriormente y (C) una poliamida 66 que tiene grupo carboxilo como todos los grupos terminales (N=0) y la razón de (A)/(C) (razón en peso) es de 3/1, puede contarse un número de átomos activos promedio N por molécula de la mezcla de resinas como de 3/2.

La resina termoplástica no está restringida particularmente en la medida en que haya una pluralidad de átomos activos por molécula, e incluye diversas resinas, por ejemplo, una resina de la serie de poliamida, una resina de la serie de poliéster, una resina de la serie de poliéter (por ejemplo, una resina de la serie de poliactal, una resina de la serie de poli(éter de fenileno), una resina de la serie de polisulfuro), una resina poliolefínica, una resina de poliuretano, un elastómero termoplástico. Además, incluso cuando una resina no tiene la pluralidad de átomos activos mencionados anteriormente, la resina puede modificarse para dar una resina termoplástica que puede unirse firmemente a una pieza de caucho introduciendo un átomo activo en la resina. Estas resinas termoplásticas pueden usarse individualmente o en combinación. En el caso de que se usen dos o más resinas termoplásticas en combinación, una composición de resina puede ser una composición de resina mixta o combinada tal como una aleación polimérica.

A este respecto, el peso molecular de la resina termoplástica no está particularmente restringido. Aunque un polímero que tiene la pluralidad de átomos activos por molécula, disminuye relativamente la concentración del átomo activo en el polímero con el aumento del peso molecular del polímero, lo que provoca una menor tasa o densidad de reticulación entre una resina y un caucho. Como resultado, la contribución del átomo activo con respecto a la unión de las piezas se deteriora en ocasiones. Por tanto, una resina que tiene un bajo peso molecular es ventajosa para unir las piezas. En la presente invención, un peso molecular promedio en número de una resina es habitualmente de aproximadamente 3000 a 400000, preferiblemente de aproximadamente 5000 a 100000 y más preferiblemente de aproximadamente 5000 a 50000, por ejemplo, de aproximadamente 8000 a 20000.

(1) Una resina de la serie de poliamida

Como resina de la serie de poliamida, pueden mencionarse una resina de la serie de poliamida alifática, una resina de la serie de poliamida alicíclica y una resina de la serie de poliamida aromática, y en la práctica se usa la resina de la serie de poliamida alifática. La resina de la serie de poliamida alifática incluye un compuesto condensado de un componente de diamina alifática (por ejemplo, una alquilendiamina C_{4-10} tal como tetrametilendiamina, hexametildiamina) y un ácido dicarboxílico alifático (por ejemplo, un ácido alquilenodicarboxílico que tiene de aproximadamente 4 a 20 átomos de carbono tal como ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico), por ejemplo, poliamida 46, poliamida 66, poliamida 610, poliamida 612, etcétera; un homopolímero o un copolímero de una lactama (por ejemplo, una lactama que tiene de aproximadamente 4 a 20 átomos de carbono tal como ϵ -caprolactama, ω -lauro lactama) o un ácido aminocarboxílico (por ejemplo, un ácido aminocarboxílico que tiene de aproximadamente 4 a 20 átomos de carbono tal como ácido ω -aminoundecanoico), por ejemplo, poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12, etcétera; una copoliamida que se copolimeriza con estos componentes de poliamida (por ejemplo, poliamida 6/11, poliamida 6/12, poliamida 66/11, poliamida 66/12) y similares.

Como resina de la serie de poliamida alicíclica, puede mostrarse a modo de ejemplo una poliamida en la que una diamina alicíclica y/o un ácido dicarboxílico alicíclico se usan como al menos parte del componente de diamina alifática y/o el ácido dicarboxílico alifático. La poliamida alicíclica incluye, por ejemplo, un compuesto condensado del ácido dicarboxílico alifático y un componente de diamina alicíclica [por ejemplo, una cicloalquildiamina C₅₋₈ tal como ciclohexildiamina; un bis(aminociclohexil)alcano tal como bis(aminociclohexil)metano y 2,2-bis(aminociclohexil)propano].

Como resina de la serie de poliamida aromática, pueden mencionarse una poliamida en la que al menos un componente entre los componentes de diamina alifática y los componentes de ácido dicarboxílico alifático comprende un componente aromático, por ejemplo, una poliamida en la que el componente de diamina comprende un componente aromático [por ejemplo, un compuesto condensado de una diamina aromática (por ejemplo, meta-xililendiamina) y un ácido dicarboxílico aromático, tal como MXD-6]; una poliamida en la que el componente de ácido dicarboxílico comprende un componente aromático [por ejemplo, un compuesto condensado de una diamina alifática (por ejemplo, trimetilhexametilendiamina) y un ácido dicarboxílico aromático (por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico)]; una poliamida en la que tanto el componente de diamina como el componente de ácido dicarboxílico comprenden un componente aromático [por ejemplo, una amida completamente aromática tal como una poli(m-fenilenisoftalamida (por ejemplo, Aramid[®]), y otros.

La resina de la serie de poliamida incluye además una poliamida que comprende un ácido dimérico como componente de ácido dicarboxílico, una poliamida que tiene una estructura ramificada introduciendo una pequeña cantidad de una poliamina polifuncional y/o un componente de ácido policarboxílico, y una poliamida modificada (por ejemplo, N-alcoximetilpoliamida).

En la resina de la serie de poliamida, un átomo de hidrógeno activo incluye, por ejemplo, un átomo de hidrógeno de un grupo amino terminal, un átomo de hidrógeno que se une a un átomo de carbono en posición α con respecto a un grupo amino terminal, un átomo de hidrógeno que se une a un átomo de carbono adyacente a un grupo -NH- de un enlace amida (por ejemplo, un átomo de hidrógeno de un grupo metileno, un átomo de hidrógeno de un grupo metilidino), en particular el átomo de hidrógeno del grupo amino terminal.

En la resina de la serie de poliamida, la proporción de grupos NH₂ terminales con respecto a grupos COOH terminales no está particularmente restringida, y puede seleccionarse, por ejemplo, del intervalo de aproximadamente 10/90 a 100/0, preferiblemente de aproximadamente 20/80 a 100/0, y más preferiblemente de aproximadamente 25/75 a 100/0 como razón molar de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales, cuando el átomo de hidrógeno activo comprende un átomo de hidrógeno del grupo amino terminal y un átomo de hidrógeno del átomo de carbono en posición α . Además, en el caso en el que el átomo de hidrógeno activo comprende sólo átomos de hidrógeno del grupo amino terminal, la razón (razón molar) de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales, puede ser de aproximadamente 50/50 a 100/0, preferiblemente de aproximadamente 60/40 a 100/0, y más preferiblemente de aproximadamente 70/30 a 100/0.

(2) Una resina de la serie de poliéster

La resina de la serie de poliéster puede ser una resina de la serie de poliéster alifático, y es habitualmente una resina de la serie de poliéster aromático, por ejemplo, una resina de la serie de poli(arilato de alquileno) o una resina de la serie de poliéster aromático saturado. La resina de la serie de poliéster aromático incluye, por ejemplo, un poli(tereftalato de alquileno C₂₋₄) tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT); un poli(naftalato de alquileno C₂₋₄) correspondiente al poli(tereftalato de alquileno) (por ejemplo, poli(naftalato de etileno)); tereftalato de 1,4-ciclohexildimetileno (PCT). La resina de la serie de poliéster puede ser un copoliéster que comprende una unidad de arilato de alquileno como componente predominante o principal (por ejemplo, no menos del 50% en peso), y como componente copolimerizable puede mostrarse a modo de ejemplo un alquilen C₂₋₆-glicol tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol y hexanodiol; un polioxi-alquilen C₂₋₄-glicol; un ácido dicarboxílico aromático asimétrico o un anhídrido de ácido del mismo tal como ácido ftálico, ácido isoftálico; y un ácido dicarboxílico alifático tal como ácido adípico. Además, puede introducirse una estructura ramificada en un poliéster lineal usando o modificando con pequeñas cantidades de componente de poliol y/o ácido policarboxílico.

En el caso en el que la resina de la serie de poliéster aromático tiene una menor concentración del átomo activo con respecto a la concentración predeterminada, puede usarse una resina de la serie de poliéster modificada con un compuesto de modificación que tiene el átomo activo (por ejemplo, una resina de la serie de poliéster aromático que comprende al menos un miembro seleccionado de un grupo amino y un grupo oxialquileno). Como compuesto que tiene el átomo activo, particularmente, un átomo activo de hidrógeno, pueden mencionarse, por ejemplo, una poliamina [por ejemplo, una diamina alifática tal como una alquilendiamina lineal o ramificada que tiene de aproximadamente 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, trimetilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, 1,7-diaminoheptano y 1,8-diamino-octano; una diamina alicíclica tal como isoforonadiazina, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano y bis(aminometil)ciclohexano; y una diamina aromática tal como fenilendiamina, xililendiamina y diaminodifenilmetano]; y un poliol [por ejemplo, un (poli)oxialquilen C₂₋₄-glicol tal como un (poli)oxietilenglicol, un (poli)oxitrimetilenglicol, un (poli)oxipropilenglicol y un (poli)oxitetrametilenglicol]. La modificación puede realizarse, por ejemplo, calentando una mezcla de una resina de poliéster y el compuesto de modificación para provocar una reacción de amidación,

esterificación o transesterificación. El grado de la modificación de la resina de la serie de poliéster puede depender de la concentración del átomo de hidrógeno activo en el compuesto, y puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a 2 mol, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 1,5 mol, y más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a 1 mol del compuesto modificado con respecto a 1 mol de un grupo funcional (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo) de la resina de la serie de poliéster. En la reacción de transesterificación, la cantidad del (poli)oxialquilen C_{2-4} -glicol puede ser de aproximadamente 1 a 50 partes en peso, y preferiblemente de aproximadamente 5 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina de la serie de poliéster.

En la resina de la serie de poliéster, el átomo de hidrógeno activo comprende habitualmente un átomo de hidrógeno de grupo metileno adyacente a un átomo de oxígeno de una unidad de (poli)oxialquileno. En la resina de la serie de poliéster modificado, un átomo de hidrógeno activo comprende habitualmente un átomo de hidrógeno de un grupo amino terminal, un átomo de hidrógeno que se une a un átomo de carbono en posición α con respecto a un grupo amino terminal, un átomo de hidrógeno que se une a un átomo de carbono adyacente a un grupo -NH- de un enlace amida (por ejemplo, un átomo de hidrógeno de un grupo metileno, un átomo de hidrógeno de un grupo metilidino), y particularmente el átomo de hidrógeno del grupo amino terminal.

(3) Una resina de la serie de poli(tio)éter

La resina de la serie de poli(tio)éter incluye una resina de la serie de polioxialquileno, una resina de la serie de poli(éter de fenileno) y una resina de la serie de polisulfuro (resina de la serie de politioéter). Como ejemplos de la resina de la serie de polioxialquileno, pueden mencionarse un polioxialquilen C_{1-4} -glicol tal como un polioximetilenglicol, un polioxietilenglicol, un polioxipropilenglicol, un copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno y un polioxitetrametilenglicol, y similares. Los ejemplos preferidos de la resina de la serie de poliéter incluyen una resina de la serie de poliacetal, una resina de la serie de poli(éter de fenileno) y una resina de la serie de polisulfuro.

(3a) Una resina de la serie de poliacetal

La resina de la serie de poliacetal puede ser un homopolímero (homopolímero de formaldehído) o un copolímero (por ejemplo, un copolímero de trioxano con óxido de etileno y/o 1,3-dioxolano). Además, un extremo o extremo terminal de la resina de la serie de poliacetal puede bloquearse o terminarse en los extremos para estabilizarlo. En la resina de la serie de poliacetal, un átomo de hidrógeno activo comprende, por ejemplo, un átomo de hidrógeno de una unidad de oximetileno, un átomo de hidrógeno de un grupo alcoxilo (particularmente, grupo metoxilo) de un extremo terminal bloqueado, y particularmente el átomo de hidrógeno de la unidad de oximetileno.

(3b) Una resina de la serie de poli(éter de fenileno)

La resina de la serie de poli(éter de fenileno) incluye diversas resinas que comprenden óxido de 2,6-dimetilfenileno como componente principal, por ejemplo, un copolímero de óxido de 2,6-dimetilfenileno y un fenol, una resina modificada en la que se combina o que se injerta con una resina estirénica, etcétera. En la resina de la serie de poli(éter de fenileno), por ejemplo, el átomo de hidrógeno activo comprende un átomo de hidrógeno de un grupo metilo que se une a un anillo de benceno.

(3c) Una resina de la serie de polisulfuro (resina de la serie de politioéter)

La resina de la serie de polisulfuro no está restringida particularmente a una resina específica en la medida en que la resina tenga un grupo tio (-S-) en la cadena polimérica. Una resina de este tipo incluye, por ejemplo, una resina de poli(sulfuro de fenileno), una resina de polidisulfuro, una resina de poli(sulfuro de bifenileno), una resina de poli(sulfuro de cetona), una resina de politioétersulfona, y similares. Además, la resina de la serie de polisulfuro puede tener un sustituyente tal como un grupo amino, incluyendo un poli(sulfuro de aminofenileno). La resina de la serie de polisulfuro preferida incluye una resina de poli(sulfuro de fenileno). En la resina de la serie de polisulfuro, el átomo de azufre activo comprende un átomo de azufre de un grupo tio en la cadena principal. Por ejemplo, con respecto a la resina de poli(sulfuro de fenileno), puede calcularse un número promedio N de átomos de azufre activos por molécula basándose en un modelo de unidad constitutiva "Cl-C₆H₄-S-C₆H₄-S-C₆H₄-Cl", y la unidad tiene N=2.

(4) Una resina poliolefínica

La resina poliolefínica incluye, por ejemplo, un homopolímero o copolímero de una olefina tal como un polietileno, un polipropileno, un copolímero de etileno-propileno, un poli(metil-1-penteno); un copolímero de una olefina y un monómero copolimerizable (por ejemplo, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-ácido (met)acrílico, un copolímero de etileno-(met)acrilato). Estas resinas poliolefínicas pueden usarse individualmente o en combinación.

Los ejemplos preferidos de la resina poliolefínica incluyen una resina de la serie de polipropileno que tiene un contenido en propileno de no menos del 50% en peso (en particular, del 75 al 100% en peso), por ejemplo, polipropileno, copolímero de propileno-etileno, copolímero de propileno-buteno, copolímero de propileno-etileno-buteno, etcétera. Además, la resina poliolefínica tiene preferiblemente cristalinidad.

En la resina poliolefínica, un átomo de hidrógeno activo comprende, por ejemplo, un átomo de hidrógeno en un grupo metileno que constituye una cadena principal de una poliolefina, un átomo de hidrógeno en un grupo metilo ramificado a partir de la cadena principal.

(5) Una resina de la serie de poliuretano

5 La resina de la serie de poliuretano puede obtenerse haciendo reaccionar un diisocianato, un poliol y, si es necesario, un agente de extensión de cadena. Como diisocianato, se muestran a modo de ejemplo un diisocianato alifático tal como diisocianato de hexametileno y diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno; un diisocianato alicíclico tal como 1,4-diisocianato de ciclohexano y diisocianato de isofozona; un diisocianato aromático tal como un diisocianato de fenileno, un diisocianato de tolieno y un 4,4'-diisocianato de difenilmetano; un diisocianato aralifático tal como un diisocianato de xilileno, etcétera. El diisocianato puede ser un compuesto que tiene un grupo alquilo (por ejemplo, grupo metilo) sustituido en una cadena principal o un anillo.

10 Como diol, pueden mencionarse un poliéster diol (por ejemplo, un poliéster diol derivado de un componente de ácido dicarboxílico alifático C_{4-12} tal como ácido adípico; un componente de diol alifático C_{2-12} tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol y neopentilglicol; un componente de lactona C_{4-12} tal como ϵ -caprolactona), un poliéter diol (por ejemplo, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, un copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, un polioxitetrametilenglicol, un aducto de bisfenol A-óxido de alquileno), un poliéster éter diol (un poliéster diol en el que el poliéter diol se usa como parte del componente de diol).

15 Como agente de extensión de cadena, puede usarse un alquilen C_{2-10} -diol tal como etilenglicol y propilenglicol así como una diamina. La diamina incluye, por ejemplo, una diamina alifática tal como una alquilendiamina lineal o ramificada que tiene de aproximadamente 2 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano) y una polialquilenpoliamina lineal o ramificada (por ejemplo, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentriamina); una diamina alicíclica tal como isofozonadiazina, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano y bis(aminometil)ciclohexano; y una diamina aromática tal como fenilendiamina, xililendiamina y diaminodifenilmetano.

20 En la resina de la serie de poliuretano, un átomo de hidrógeno activo comprende, por ejemplo, un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo que se une a una cadena principal o un anillo del diisocianato (particularmente, un átomo de hidrógeno en una posición de bencilo), un átomo de hidrógeno en un grupo alquilen de un poliol o un polioxialquilenenglicol, un átomo de hidrógeno en un grupo amino del agente de extensión de cadena, etc.

30 (7) Un elastómero termoplástico

El elastómero termoplástico incluye, por ejemplo, un elastómero de la serie de poliamida (un copolímero que comprende una poliamida como segmento duro y un poliéter alifático como segmento blando), un elastómero de la serie de poliéster (un copolímero que comprende un poli(arilato de alquilen) como segmento duro y un poliéter alifático o poliéster alifático como segmento blando), un elastómero de la serie de poliuretano (un copolímero que comprende un poliuretano que contiene un glicol de cadena corta como segmento duro y un poliéter alifático o un poliéster alifático como segmento blando, por ejemplo, un elastómero de poliéster-uretano, un elastómero de poliéter-uretano, o similares), un elastómero poliestirénico (un copolímero que comprende un bloque poliestirénico como segmento duro y un bloque de polímero-dieno o un compuesto hidrogenado del mismo como segmento blando), un elastómero poliolefínico (por ejemplo, un copolímero que comprende un poliestireno o un polipropileno como segmento duro y un caucho de etileno-propileno o un caucho de etileno-propileno-dieno como segmento blando; un elastómero olefínico que comprende un segmento duro y un segmento blando que son de cristalinidad diferente), un elastómero de la serie de poli(cloruro de vinilo), un elastómero termoplástico que contiene flúor, etcétera. Como poliéter alifático, pueden usarse el (poli)oxialquilen C_{2-4} -glicol y los otros mencionados (particularmente, el polioxietilenglicol) en los puntos de la resina de la serie de poliéster y la resina de la serie de poliuretano. Como poliéster alifático, pueden usarse el poliéster diol y los otros mencionados en el punto de la resina de la serie de poliuretano. Estos elastómeros termoplásticos pueden usarse individualmente o en combinación.

45 Cuando el elastómero termoplástico es un copolímero de bloque, no está restringida particularmente la estructura de bloques, y puede ser una estructura tribloque, una estructura multibloque, una estructura con forma de estrella u otra estructura.

50 Los ejemplos preferidos del elastómero termoplástico incluyen elastómero de la serie de poliamida, elastómero de la serie de poliéster, elastómero de la serie de poliuretano, elastómero poliestirénico y elastómero poliolefínico.

En el elastómero termoplástico, un átomo de hidrógeno activo puede comprender, por ejemplo, un átomo de hidrógeno en una unidad de oxialquilen de un segmento blando.

(8) Otra resina termoplástica (resina modificada)

55 La presente invención se refiere al enlace o a la unión de una resina termoplástica que tiene una concentración predeterminada de átomos activos a un caucho. Por tanto, cuando la resina termoplástica tiene una menor

concentración de átomos activos con respecto a la concentración dada, la resina termoplástica puede usarse como resina modificada que introduce el átomo activo (grupo amino, grupo oxialquileno, grupo mercapto, etcétera). Tal resina termoplástica (una resina que tiene menos concentración de átomos activos que la concentración determinada) incluye, por ejemplo, una resina de la serie de polimerización de vinilo [por ejemplo, una resina (met)acrílica (por ejemplo, un poli(metacrilato de metilo), un copolímero de metacrilato de metilo-estireno (resina MS)); una resina estirénica (por ejemplo, un poliestireno; un copolímero estirénico tal como una resina AS y un copolímero de estireno-metacrilato de metilo; un copolímero injertado estirénico tal como resina HIPS y ABS), un homopolímero o copolímero que comprende un monómero que contiene halógeno (por ejemplo, un poli(cloruro de vinilo), un copolímero de cloruro de vinilideno), una resina de la serie de vinilo (por ejemplo, un poli(acetato de vinilo), un poli(alcohol vinílico)], una resina de la serie de condensación [por ejemplo, una resina de policarbonato (por ejemplo, una resina de policarbonato a base de bisfenol A), resina de la serie de poliimida, resina de la serie de polisulfona, resina de la serie de polietersulfona, resina de la serie de polieteretercetona, resina de la serie de poliariolato], y otras resinas.

En la resina de la serie de polimerización de vinilo, puede obtenerse una resina modificada mediante copolimerización de un monómero de vinilo y un monómero que contiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido tal como ácido (met)acrílico y anhídrido maleico para introducir un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido en la resina de la serie de polimerización de vinilo, y, si es necesario, haciendo reaccionar la resina resultante con cloruro de tionilo para producir un grupo de cloruro de ácido, y haciendo reaccionar el producto resultante con amoniaco, una amina monosustituida (por ejemplo, una monoalquilamina, una monoarilamina) o la diamina mencionada anteriormente para introducir un grupo amino en la resina. Además, una copolimerización de mono(met)acrilato de (poli)oxialquilenglicol o un (met)acrilato de monoalquil éter de (poli)oxialquilenglicol con el monómero de vinilo, o una polimerización de injerto del mono(met)acrilato en la resina de la serie de polimerización de vinilo puede introducir el átomo de hidrógeno activo para una modificación de la resina de la serie de polimerización de vinilo.

Además, para la resina de la serie de condensación así como para la resina de la serie de polimerización de vinilo, puede llevarse a cabo una modificación mediante polimerización de injerto de un monómero que contiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido con una resina para introducir el grupo carboxilo o el grupo anhídrido de ácido, si es necesario, haciendo reaccionar la resina resultante con cloruro de tionilo para producir un grupo cloruro de ácido, y haciendo reaccionar el grupo cloruro de ácido con amoniaco, una amina monosustituida, o la diamina mencionada anteriormente para introducir un grupo amino de la misma manera que en la resina de la serie de polimerización de vinilo anterior.

(Otros componentes)

La pieza de resina puede comprender esencialmente una resina termoplástica que tiene una concentración dada de átomos activos, y puede ser una composición de resina que comprende la resina termoplástica mencionada anteriormente y otra resina termoplástica. Como la otra resina termoplástica, pueden mencionarse una resina termoplástica no modificada que corresponde a la resina modificada (8) tal como una resina estirénica, una resina (met)acrílica, un homopolímero o copolímero de un monómero que contiene halógeno (por ejemplo, resina que contiene flúor), una resina de la serie de vinilo, una resina de la serie de policarbonato, una resina de la serie de poliimida, una resina de la serie de polisulfona, una resina de la serie de polietersulfona, una resina de la serie de polieteretercetona, una resina de la serie de poliariolato, una resina de poliéster de líquido-cristalino, y similares.

La cantidad de la resina termoplástica que tiene el átomo activo es de aproximadamente el 30 al 100% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 50 al 100% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente el 80 al 100% en peso basándose en la cantidad total de los componentes de resina.

La composición de resina para la pieza de resina puede comprender diversos aditivos, por ejemplo, una carga o un reforzador, un estabilizador (un absorbente de rayos ultravioleta, un antioxidante, un estabilizador frente al calor), un colorante, un plastificante, un lubricante, un retardador de llama, un agente antiestático y otros aditivos convencionales.

[Pieza de caucho]

(Caucho)

La pieza de caucho puede obtenerse mediante moldeo (o vulcanización) de una composición de caucho que comprende un agente de generación de radicales y un caucho. El caucho no está restringido particularmente en la medida en que el caucho pueda reaccionar con la resina termoplástica mencionada en el punto Pieza de resina, y pueden usarse diversos cauchos. Particularmente, en la presente invención, puesto que la resina termoplástica puede activarse por el agente de generación de radicales, el caucho puede seleccionarse de una amplia gama.

El caucho puede incluir, por ejemplo, un caucho de la serie de dieno, un caucho olefínico, un caucho acrílico, un caucho que contiene flúor, un caucho de la serie de uretano, un caucho de epiclorhidrina (por ejemplo, un homopolímero CO de epiclorhidrina, un copolímero ECO de epiclorhidrina y óxido de etileno, un copolímero copolimerizado adicionalmente con un alil glicidil éter), un polietileno clorosulfonado, un caucho de óxido de

propileno (GPO), un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAM), un caucho de polinorborneno, un caucho modificado de estos mencionados anteriormente (por ejemplo, caucho al que se le ha introducido ácido), y otros cauchos. Estos cauchos pueden usarse individualmente o en combinación. Entre estos cauchos, en vista de un uso práctico, un caucho ampliamente usado incluye habitualmente el caucho de la serie de dieno, el caucho olefínico, el caucho acrílico, el caucho que contiene flúor, el caucho de la serie de uretano, etcétera.

Como caucho de la serie de dieno, pueden mencionarse un caucho natural (NR); un polímero de un monómero de la serie de dieno tal como un caucho de isopreno (IR), un caucho de isobutileno-isopreno (caucho de butilo) (IIR), un caucho de butadieno (BR) y un caucho de cloropreno (CR); un caucho copolimerizado de acrilonitrilo-dieno tal como un caucho de acrilonitrilo-butadieno (caucho de nitrilo) (NBR), un caucho de nitrilo-cloropreno (NCR) y un caucho de nitrilo-isopreno (NIR); un caucho copolimerizado de estireno-dieno tal como un caucho de estireno-butadieno (SBR, por ejemplo, un copolímero al azar de estireno y butadieno, un copolímero de bloque SB que comprende un bloque de estireno y un bloque de butadieno, y similares), un caucho de estireno-cloropreno (SCR) y un caucho de estireno-isopreno (SIR); y otro caucho que contiene dieno. El caucho de la serie de dieno también incluye un caucho hidrogenado, por ejemplo, un caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR) o similar.

El caucho olefínico incluye, por ejemplo, un caucho de etileno-propileno (EPM), un caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), un caucho de polioctenileno y otros cauchos.

El caucho acrílico incluye un caucho que comprende un acrilato de alquilo como componente principal tal como un copolímero ACM de un acrilato de alquilo y un monómero reticulable que contiene cloro, un copolímero ANM de un acrilato de alquilo y acrilonitrilo, un copolímero de un acrilato de alquilo y un monómero que contiene grupo carboxilo y/o grupo epoxi, y un caucho de etileno-acrílico.

Como caucho que contiene flúor, se muestran a modo de ejemplo un caucho que usa un monómero que contiene flúor, por ejemplo, un copolímero FKM de fluoruro de vinilideno y perfluoropropeno, si es necesario, tetrafluoroetileno; un copolímero de tetrafluoroetileno y propileno; un copolímero FFKM de tetrafluoroetileno y perfluorometil vinil éter.

El caucho de uretano (U) incluye, por ejemplo, a un elastómero de uretano a base de poliéster, un elastómero de uretano a base de poliéter, y otros elastómeros.

Como caucho modificado, pueden mencionarse, por ejemplo, un caucho al que se le ha introducido ácido tal como un caucho que contiene grupo carboxilo o grupo anhídrido de ácido [por ejemplo, un caucho de estireno-butadieno carboxílico (X-SBR), un caucho de nitrilo carboxílico (X-NBR), un caucho de etileno-propileno carboxílico (X-EP(D)M)], y otros cauchos que contienen grupos funcionales.

(Agente de generación de radicales)

En la presente invención, el agente de generación de radicales no sólo vulcaniza (o reticula) el caucho anterior sino que también actúa sobre la resina termoplástica anterior (por ejemplo, activa la resina termoplástica anterior por radicales mediante una reacción de retirada de hidrógeno en la que el átomo de hidrógeno activo se retira de la resina termoplástica), para unir directamente la resina termoplástica y un caucho vulcanizado mediante una reacción de reticulación. Como agente de generación de radicales, pueden usarse diversos generadores de radicales dependiendo de la especie de la resina termoplástica o el caucho, y el agente de generación de radicales puede seleccionarse de, por ejemplo, un peróxido orgánico, un azocompuesto, un compuesto orgánico que contiene azufre distinto de azufre. A este respecto, puesto que el azufre provoca una reacción iónica y tiene una eficacia de generación de radicales considerablemente menor, y además atrapa un radical generado, se excluye el azufre del agente de generación de radicales. El agente de generación de radicales puede usarse individualmente o en combinación.

El peróxido orgánico incluye, por ejemplo, un peróxido de diacilo (por ejemplo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo), un peróxido de dialquilo [por ejemplo, peróxido de di-t-butilo; 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexeno, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno; peróxido de dicumilo], un peróxido de alquilo (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, hidroperóxido de diisopropilbenceno), un peróxido de alquilideno [por ejemplo, peróxido de etil metil cetona, peróxido de ciclohexanona, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano], un éster de perácido (por ejemplo, peracetato de t-butilo, perpivalato de t-butilo), etc.

El azocompuesto incluye azoisobutilonitrilo y otro compuesto. El compuesto orgánico que contiene azufre incluye, por ejemplo, un tiuram [por ejemplo, monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), disulfuro de tetrabutiltiuram (TBTD), tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT)], un ditiocarbamato (por ejemplo, una sal de un ácido dialquil C₁₋₄-ditiocarbámico tal como ácido dimetilditiocarbámico y ácido dietilditiocarbámico con sodio, potasio, hierro, cobre, zinc, selenio o telurio), un tiazol [por ejemplo, 2-mercaptobenzotiazol, 2-(4'-morfolinoditio)benzotiazol], y similares.

Como agente de generación de radicales, también puede emplearse un iniciador de la fotopolimerización en la

medida en que pueda aplicarse fotoirradiación a una adhesión entre la pieza de resina y la pieza de caucho. El iniciador de la fotopolimerización o fotoiniciador puede incluir, por ejemplo, una benzofenona o un derivado de la misma (por ejemplo, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 4,4-dimetoxibenzofenona), una alquil fenil cetona o un derivado de la misma [por ejemplo, acetofenona, dietoxiacetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, bencil dimetil cetal, 1-hidroxíciclohexilfenilcetona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(morfolinofenil)-butanona], una antraquinona o un derivado de la misma (por ejemplo, 2-metil-antraquinona), una tioxantona o un derivado de la misma (por ejemplo, 2-clorotioxantona, una alquiltioxantona), un éter de benzoína o un derivado del mismo (por ejemplo, benzoína, un alquil éter de benzoína), un óxido de fosfina o un derivado del mismo, y otros. El generador de radicales también incluye un persulfato (por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de potasio).

Entre estos agentes de generación de radicales, el agente preferido es el peróxido orgánico.

La razón del agente de generación de radicales puede seleccionarse dentro de un intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 0,5 a 15 partes en peso, y es habitualmente de aproximadamente 1 a 10 partes en peso, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 8 partes en peso (por ejemplo, de aproximadamente 2 a 7 partes en peso) con respecto a 100 partes en peso de un caucho no vulcanizado.

(Agente de activación de la vulcanización o activador)

En la presente invención, puede usarse un agente de activación de la vulcanización (a continuación en el presente documento puede denominarse en ocasiones agente de endurecimiento) junto con el agente de generación de radicales con el fin de potenciar la eficacia de adhesión mediante el agente de generación de radicales. El agente de activación de la vulcanización no sólo acelera una vulcanización de cauchos sino también una reticulación entre la molécula de caucho y la molécula de resina para unir firmemente la pieza de caucho y la pieza de resina. Por ejemplo, cuando una resina termoplástica comprende una resina de poli(éter de fenileno), el uso de un agente de generación de radicales y un agente de activación de la vulcanización en combinación hace que avance una reacción de reticulación entre la pieza de resina y la pieza de caucho para garantizar la unión de la piezas firme o fuertemente. La cantidad del agente de activación de la vulcanización puede ser una cantidad requerida para la aceleración de la vulcanización de caucho y la formación de reticulación entre cauchos y resinas, y una cantidad en exceso del agente de activación puede deteriorar una propiedad del caucho. Por tanto, puede seleccionarse de manera adecuada una cantidad apropiada de agente de activación de la vulcanización.

Como agente de activación de la vulcanización, pueden mencionarse, por ejemplo, un compuesto orgánico que tiene un doble enlace carbono-carbono (un enlace insaturado polimerizable) [por ejemplo, un monómero de la serie de vinilo (por ejemplo, divinilbenceno), un monómero de la serie de alilo (por ejemplo, un ftalato de dialilo, un fosfato de trialilo, un (iso)cianurato de trialilo, un monómero (met)acrílico], un compuesto de la serie de maleimida, y otros compuestos insaturados. Estos agentes de activación de la vulcanización (activadores) pueden usarse individualmente o en combinación. Como agente de activación de la vulcanización, en la práctica se usa un agente de activación de la vulcanización que tiene el enlace insaturado polimerizable de no menos de 2.

Los ejemplos del monómero (met)acrílico incluyen un (met)acrilato bifuncional [por ejemplo, un di(met)acrilato de alquilen C₂₋₁₀-glicol tal como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol y di(met)acrilato de neopentilglicol; un di(met)acrilato de polialquilen C₂₋₄-glicol tal como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol y di(met)acrilato de politetrametilenglicol; di(met)acrilato de glicerol; di(met)acrilato de trimetilolpropano; di(met)acrilato de pentaeritritol; y aducto de di(met)acrilato de bisfenol A-óxido de alquilen C₂₋₄], un (met)acrilato tri o polifuncional [por ejemplo, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol].

Puede obtenerse un compuesto de la serie de maleimida que tiene una pluralidad de grupos maleimida mediante una reacción de una poliamina con un anhídrido maleico. Los ejemplos del compuesto de la serie de maleimida incluyen una bismaleimida aromática [por ejemplo, N,N'-1,3-fenilendimaleimida, N,N'-1,4-fenilendimaleimida, N,N'-(3-metil-1,4-fenileno)dimalimida, 4,4'-bis(N,N'-maleimida)difenilmetano, 4,4'-bis(N,N'-maleimida)difenilsulfona, 4,4'-bis(N,N'-maleimida)difenil éter], una bismaleimida alifática (por ejemplo, N,N'-1,2-etilenbismaleimida, N,N'-1,3-propilenbismaleimida, N,N'-1,4-tetrametilenbismaleimida), etc.

El agente de activación de la vulcanización preferido incluye un compuesto que tiene una pluralidad (por ejemplo, de aproximadamente 2 a 6, particularmente de aproximadamente 3 a 6) de dobles enlaces carbono-carbono (enlaces insaturados polimerizables) por molécula, por ejemplo, un (iso)cianurato de trialilo, un (met)acrilato di o polifuncional (en particular, (met)acrilato tri o polifuncional) y un compuesto de maleimida aromático.

En la presente invención, la adición del agente de activación de la vulcanización no es esencial. Por ejemplo, dependiendo del número de átomos activos de una resina termoplástica y de la especie de un material de caucho que va a usarse, no se requiere la presencia del agente de activación de la vulcanización para unir ambas piezas. En casos prácticos, sin embargo, con el fin de garantizar la unión firme de la pieza de caucho y la pieza de resina, se

añade ventajosamente el agente de activación de la vulcanización. El agente de activación de la vulcanización puede añadirse a al menos un componente seleccionado del caucho no vulcanizado (o composición de caucho no vulcanizado) y la resina termoplástica (o una composición de resina), y puede añadirse a ambos componentes. El agente de activación de la vulcanización se añade habitualmente al caucho no vulcanizado. La cantidad del agente de activación de la vulcanización varía dependiendo de la especie del agente de activación de la vulcanización y la especie del componente que va a añadirse (el caucho no vulcanizado y/o la resina termoplástica), y es habitualmente una cantidad eficaz para acelerar una adhesión o unión entre la resina termoplástica y el caucho, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 5 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de al menos un componente seleccionado del caucho y la resina. Por ejemplo, en el caso en el que el agente de activación de la vulcanización comprende un metacrilato de un alcohol polihidroxilado, la cantidad del agente de activación de la vulcanización es de aproximadamente 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 5 partes en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 3 partes en peso, y en la práctica de aproximadamente 0,1 a 1,9 partes en peso (por ejemplo, 0,5 partes en peso, 1,0 partes en peso), con respecto a 100 partes en peso de al menos un componente seleccionado del caucho y la resina. Además, en el caso en el que el agente de activación de la vulcanización se añade tanto a la resina como al caucho, puede añadirse una pequeña cantidad del agente de activación de la vulcanización a la resina, y puede usarse el activador de la vulcanización en una proporción de aproximadamente 0,1 a 7 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 5 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina.

Una cantidad en exceso del agente de activación de la vulcanización puede afectar significativamente a las propiedades de la pieza de caucho o la pieza de resina, dependiendo de la especie del agente de activación de la vulcanización. Por ejemplo, la adición de la cantidad en exceso del agente de activación de la vulcanización al componente de caucho provoca problemas, por ejemplo, una dureza bastante mayor de un caucho vulcanizado que un valor diseñado, y un deterioro significativo en una propiedad a largo plazo de la pieza de caucho tal como la resistencia a la intemperie. Además, la adición de la cantidad en exceso del agente de activación de la vulcanización al componente de resina provoca una formación de gel que acompaña al moldeado de la pieza de resina para producir una dificultad de moldeado apropiada, y una disminución de la resistencia mecánica. Además, el agente de activación de la vulcanización añadido puede migrar desde la pieza de resina.

Por tanto, en cualquier caso de adición del agente de activación de la vulcanización al componente de caucho o la pieza de resina, la cantidad en exceso de más de 10 partes en peso del agente de activación de la vulcanización con respecto a 100 partes en peso de un objeto añadido (caucho o resina) es inaceptable, y debe manipularse cuidadosamente la cantidad de no menos de 5 partes en peso, y por tanto, antes de su uso en la práctica, puede haberse examinado la consecuencia para la cantidad del agente de activación de la vulcanización al objeto añadido. Para obtener una fuerza de unión suficiente entre la pieza de caucho y la pieza de resina sin ninguna consideración que afecte al objeto que va a añadirse, la cantidad del agente de activación de la vulcanización, para el objeto que comprende un caucho, es de no es de más de 2 partes en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a 1,9 partes en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a 1,9 partes en peso) con respecto a 100 partes en peso del caucho, y para el objeto que comprende una resina, de no más de 5 partes en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a 5 partes en peso (por ejemplo, de aproximadamente 3 a 5 partes en peso) con respecto a 100 partes en peso de la resina.

Cuando el agente de activación de la vulcanización se añade al caucho, la proporción del agente de generación de radicales y el agente de activación de la vulcanización (razón en peso) puede ser tal que, por ejemplo, el primero/el último sea igual a de aproximadamente 0,3/1 a 20/1 (por ejemplo, de aproximadamente 0,5/1 a 20/1), preferiblemente de aproximadamente 0,4/1 a 15/1 (por ejemplo, de aproximadamente 1/1 a 15/1), y más preferiblemente de aproximadamente 0,5/1 a 10/1 (por ejemplo, de aproximadamente 2/1 a 10/1).

A este respecto, tal como se describe a continuación, el agente de activación de la vulcanización no se añade esencialmente a la composición de caucho y/o la composición de resina, y puede aplicarse o recubrirse sobre una superficie o un sitio de unión de la pieza de caucho y/o la pieza de resina.

(Agente auxiliar de vulcanización)

En la presente invención, para potenciar la eficacia de adhesión, puede usarse un agente auxiliar de vulcanización. Según la especie del caucho y la resina, la adición del agente auxiliar de vulcanización produce una unión entre una pieza de caucho y la pieza de resina de manera firme. El agente auxiliar de vulcanización puede añadirse a al menos un componente seleccionado de un caucho no vulcanizado (o una composición de caucho no vulcanizado) y una resina termoplástica (o una composición de resina), y puede añadirse a ambos componentes. Habitualmente, el agente auxiliar de vulcanización puede añadirse a la resina termoplástica.

El agente auxiliar de vulcanización puede seleccionarse dependiendo de la especie de la resina y el caucho, e incluye, por ejemplo, un oligómero de la resina termoplástica descrita bajo los títulos (1) a (8) (por ejemplo, un oligómero que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 100 a 1000 tal como un oligómero de la resina de la serie de poliamida y un oligómero de la resina de la serie de poliéster), una poliamina [por ejemplo, la poliamina descrita bajo el título (2) resina de la serie de poliéster], un polioliol [por ejemplo, el polioliol descrito bajo el

título (2) resina de la serie de poliéster], un ácido policarboxílico o un anhídrido de ácido del mismo, una pluralidad de compuestos que contienen grupos aldehído, un compuesto epoxidico, una resina que contiene nitrógeno (por ejemplo, una resina amínica), un compuesto que contiene grupo metilol o grupo alcoximetilo, un poliisocianato y similares. Estos agentes auxiliares de vulcanización pueden usarse individualmente o en combinación.

5 El agente auxiliar de vulcanización preferido incluye un compuesto que tiene no menos de 2 de un átomo de hidrógeno activo en promedio por molécula, teniendo cada átomo de hidrógeno un valor predeterminado de un coeficiente de energía de interacción de orbitales S representado por la fórmula (1), por ejemplo, el oligómero de la resina termoplástica descrita bajo los títulos (1) a (8) (por ejemplo, el oligómero de la resina de la serie de poliamida mencionada anteriormente y el oligómero de la resina de la serie de poliéster), la poliamina mencionada
10 anteriormente, y las otras.

La cantidad del agente auxiliar de vulcanización es, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a 30 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 20 partes en peso, y de aproximadamente 1 a 15 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho y/o la resina.

(Otro aditivo)

15 A la composición de caucho mencionada anteriormente se le pueden añadir, si es necesario, diversos aditivos, por ejemplo, una carga, un plastificante o agente de reblandecimiento, un agente de covulcanización (por ejemplo, un óxido de metal tal como óxido de zinc), un agente de resistencia al envejecimiento (por ejemplo, un agente de resistencia al calor, un antiozonante, un antioxidante, un absorbente de rayos ultravioleta), un agente de pegajosidad, un agente auxiliar de procesamiento, un lubricante (por ejemplo, ácido esteárico, un estearato de metal, una cera), un colorante, un agente de formación, un dispersante, un retardador de llama, un agente antiestático, etcétera.
20

La carga (o el reforzador) incluye, por ejemplo, una carga o un reforzador pulverulento o particulado (por ejemplo, una mica, una arcilla, un talco, un ácido silícico, una sílice, un carbonato de calcio, un carbonato de magnesio, un negro de carbón, una ferrita), una carga o un reforzador fibroso (por ejemplo, una fibra orgánica tal como rayón, nailon, vinilon y aramida; una fibra inorgánica tal como una fibra de carbono y una fibra de vidrio), y otras cargas.
25

El plastificante no está particularmente restringido en la medida en que pueda conferirse plasticidad a la composición de caucho, e incluye agentes de reblandecimiento convencionales (por ejemplo, un aceite vegetal tal como ácido linólico, ácido oleico, aceite de ricino y palma; un aceite mineral tal como un aceite de parafina, un aceite de procesamiento y un aceite extendedor) y plastificantes (por ejemplo, un éster de ácido ftálico, un éster de ácido dicarboxílico alifático, un plastificante que contiene azufre, un plastificante de polímero de la serie de poliéster).
30

El contenido de la carga puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0 a 300 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0 a 200 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho. La proporción del plastificante o agente de reblandecimiento puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0 a 200 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0 a 150 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0 a 120 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho. Cada uno del agente de covulcanización, el agente de resistencia al envejecimiento, el agente de procesamiento o lubricante, o el colorante puede usarse en una proporción de una cantidad eficaz, y la cantidad del agente de covulcanización puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0 a 20 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 15 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho.
35
40

Según la presente invención, puesto que se combinan una resina termoplástica que contiene un átomo activo en una concentración predeterminada y un caucho, es posible unir o unificar la pieza de resina que comprende la resina termoplástica y la pieza de caucho que comprende el caucho vulcanizado en una combinación de amplia gama, y además, si es necesario, la coexistencia del agente de activación de la vulcanización garantiza la adhesión íntima firmemente. Por tanto, la combinación de la resina termoplástica y el caucho no está particularmente restringida a una combinación específica, y pueden mencionarse las siguientes combinaciones (a) a (i), por ejemplo;
45

(a) una combinación de una resina de la serie de poliamida con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales y que está sustancialmente libre de modificación o introducción de un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido;

50 (b) una combinación de una resina de la serie de poliamida con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales y un agente de activación de la vulcanización polifuncional que tiene dos o más grupos funcionales (por ejemplo, agente de activación de la vulcanización polifuncional que tiene tres o más grupos funcionales) y está sustancialmente libre de un compuesto de alcoxisilano,

es decir, en la presente invención, puede usarse un caucho no modificado (por ejemplo, un caucho no modificado o al que no se le ha introducido un grupo carboxilo/un grupo anhídrido de ácido) como caucho no vulcanizado sin utilizar la reacción entre un grupo amino de la resina de la serie de poliamida y un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido del caucho, y por tanto puede expandirse ampliamente la aplicabilidad de la combinación de
55

resina de la serie de poliamida (por ejemplo, una resina de la serie de poliamida alifática) con el caucho;

(c) una combinación de una resina de la serie de poliéster aromático que tiene un grupo amino y un grupo oxialquileo con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales;

5 (d) una combinación de una resina de la serie de poliactal con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales;

(e) una combinación de una resina de la serie de poli(éter de fenileno) con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales y un agente de activación de la vulcanización;

(f) una combinación de una resina de la serie de polisulfuro con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales;

10 (g) una combinación de una resina de la serie de polipropileno con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales;

(h) una combinación de una resina de la serie de poliuretano con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales;

15 (i) una combinación de un elastomero termoplástico con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales.

En tales combinaciones, el agente de generación de radicales preferido incluye un peróxido orgánico, y el agente de activación de la vulcanización preferido comprende un agente de activación de la vulcanización di o polifuncional (particularmente, (met)acrilato tri o polifuncional).

[Procedimiento para producir un material compuesto]

20 En la presente invención, puede producirse un material compuesto de una pieza de resina que comprende la resina termoplástica unida a una pieza de caucho que comprende un caucho vulcanizado mediante el uso de una combinación de la resina termoplástica y un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales. El material compuesto (o material compuesto de resina/caucho) puede producirse moldeando un elemento o material de moldeo de resina y un elemento o material de moldeo de caucho poniéndolos en contacto entre sí y vulcanizando o reticulando la pieza o el elemento de moldeo de caucho.

25 El elemento o material de moldeo de resina puede ser una composición de resina que comprende una resina termoplástica, o una pieza preformada o premoldeada de antemano de resina (o un artículo conformado a partir de resina). Además, el elemento o material de moldeo de caucho no está particularmente restringido a una pieza específica en la medida en que el elemento o la pieza de moldeo de caucho tenga un agente de generación de radicales activo sobre una superficie que se ha puesto en contacto con el elemento o la pieza de moldeo de resina y comprenda al menos un caucho no vulcanizado. El elemento o material de moldeo de caucho puede ser una composición de caucho no vulcanizado, o un artículo preformado o premoldeado de caucho (precursor moldeado de caucho) que tiene un caucho parcialmente vulcanizado o reticulado.

35 Es decir, el material compuesto puede producirse moldeando una composición de resina que comprende una resina termoplástica (preferiblemente, una composición de resina que contiene al menos el agente de activación de la vulcanización) y una composición de caucho no vulcanizado que comprende un caucho no vulcanizado y un agente de generación de radicales (preferiblemente, una composición de caucho no vulcanizado que comprende además al menos el agente de activación de la vulcanización) poniéndolos en contacto entre sí, y vulcanizando o reticulando la composición de caucho no vulcanizado para enlazar o unir la pieza de resina y la pieza de caucho.

40 Además, en la medida en que el agente de generación de radicales esté activado, al menos una pieza seleccionada de la pieza de resina (o un artículo de resina conformado) y la pieza de caucho (o un artículo de caucho conformado) pueden haberse moldeado o formado de antemano. Los ejemplos de la técnica de moldeo se ilustran adicionalmente a continuación:

45 (1) puede producirse un material compuesto poniendo en contacto una pieza de resina que comprende una resina termoplástica con una composición de caucho no vulcanizado, y entonces moldeando la composición de caucho no vulcanizado vulcanizando o reticulando la composición de caucho no vulcanizado.

(2) puede producirse un material compuesto poniendo en contacto un artículo de caucho premoldeado (un precursor o producto intermedio) que comprende una composición de caucho vulcanizado o reticulado preliminarmente con la composición de resina mencionada anteriormente, y moldeando la composición de resina en una forma deseada.

50 (3) puede producirse un material compuesto poniendo en contacto una pieza de resina que comprende una resina termoplástica con un artículo de caucho premoldeado (un precursor) obtenido vulcanizando o reticulando la composición de caucho que va a moldearse. A este respecto, el artículo de caucho preformado tiene un agente de generación de radicales activado al menos sobre una superficie que se ha puesto en contacto con el elemento o la

pieza de moldeo de resina, y puede tener un agente de generación de radicales residual.

Más concretamente, el procedimiento de la presente invención incluye un procedimiento que comprende poner en contacto o juntar (o hacer que converjan) una composición de resina con una composición de caucho no vulcanizado moldeando la composición de resina y la composición de caucho no vulcanizado, respectivamente, en un molde de metal para unir o adherir directamente la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado (método en una etapa); un procedimiento que comprende poner en contacto una pieza de resina premoldeada o preformada con una composición de caucho no vulcanizado, y moldear la composición de caucho no vulcanizado vulcanizando o reticulando la composición de caucho no vulcanizado para unir o enlazar la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado (método en dos etapas); un procedimiento que comprende un etapa para poner en contacto una pieza de resina premoldeada con un artículo de caucho preformado producido moldeando una composición de caucho no vulcanizado en la fase intermedia (parcialmente vulcanizado o reticulado), y una etapa para vulcanizar o reticular el artículo de caucho premoldeado para unir o adherir la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado (método en tres etapas); y otros métodos de moldeo.

El procedimiento preferido incluye el método en una etapa y el método en dos etapas (particularmente, el método en dos etapas). En el método en una etapa, puede obtenerse un artículo moldeado de material compuesto fundiendo y amasando la composición de resina y la composición de caucho no vulcanizado, respectivamente, inyectando o extruyendo las composiciones fundidas y amasadas en un molde de metal que tiene una cavidad o configuración deseada usando, por ejemplo, un aparato de moldeo múltiple convencional (por ejemplo, un aparato de moldeo por inyección múltiple, una extrusora de múltiples capas), y vulcanizando o reticulando el caucho no vulcanizado durante o tras el moldeo. La composición de resina y la composición de caucho no vulcanizado pueden mezclarse o entremezclarse en o sobre el área de la superficie de contacto entre estas composiciones.

En el método en dos etapas, puede usarse un aparato de moldeo convencional (por ejemplo, un aparato de moldeo por inyección, un aparato de moldeo por extrusión, un aparato de moldeo en prensa térmica) para formar la pieza de resina conformada, y puede usarse un aparato de moldeo convencional (por ejemplo, un aparato de moldeo por inyección, un aparato de moldeo a presión, un aparato de moldeo por transferencia, un aparato de moldeo por extrusión) para formar la pieza de caucho. En el procedimiento de moldeo, pueden unirse o adherirse una pieza de caucho vulcanizado y una pieza de resina colocando o ajustando una pieza de resina dentro de un molde (o una cavidad) en conformidad con una configuración de un material compuesto, inyectando o extruyendo una composición de caucho no vulcanizado a la pieza de resina, y vulcanizando o reticulando la composición de caucho no vulcanizado. Además, cuando la forma del material compuesto es una pieza de tipo placa u hoja que tiene una configuración bidimensional, puede producirse el material compuesto laminando una composición de caucho no vulcanizado de tipo placa u hoja a una pieza de resina conformada, y vulcanizando o reticulando la composición de caucho no vulcanizado sin el molde (o la cavidad). A este respecto, cuando se pone en contacto (por ejemplo, se pone en contacto o se adhiere estrechamente) una pieza de resina (o una composición de resina) con una composición de caucho no vulcanizado, puede realizarse un moldeo a presión aplicando una presión de manera adecuada usando un moldeo en prensa térmica o un moldeo por inyección, por ejemplo, a presión reducida con el fin de eliminar un componente volátil o un componente gaseoso de la(s) composición/composiciones.

La temperatura de vulcanización (o curado) o reticulación (o una temperatura de unión entre la pieza de caucho y la pieza de resina) puede seleccionarse, por ejemplo, desde aproximadamente 70 hasta 250°C, preferiblemente de aproximadamente 100 a 230°C, y más preferiblemente de aproximadamente 150 a 220°C. La presión aplicada al caucho y la resina puede seleccionarse, por ejemplo, desde dentro del intervalo de aproximadamente 0 a 350 MPa, preferiblemente de aproximadamente 1 a 150 MPa, y más preferiblemente de aproximadamente 2 a 100 MPa.

En el procedimiento de producción del material compuesto, al menos un componente seleccionado de un caucho no vulcanizado y una resina termoplástica puede comprender un agente de activación de la vulcanización (por ejemplo, un compuesto polimerizable que tiene la pluralidad de grupos polimerizables mencionados anteriormente) y un agente auxiliar de vulcanización (por ejemplo, la poliamina mencionada anteriormente). Habitualmente, el agente auxiliar de vulcanización se añade en la práctica a la resina termoplástica.

Además, tal como se describió anteriormente, el agente de activación de la vulcanización se incorpora habitualmente en la composición de caucho no vulcanizado (o la pieza de caucho) y/o la composición de resina, y el procedimiento de la presente invención también incluye un procedimiento de producción de un material compuesto de la pieza de resina unida a la pieza de caucho moldeando el elemento o la pieza de moldeo de resina y el elemento o la pieza de moldeo de caucho con calentamiento interponiendo al menos el agente de activación de la vulcanización (si es necesario, incorporando además el agente auxiliar de vulcanización) sobre la superficie de contacto (o la superficie de unión) entre el elemento o la pieza de moldeo de resina y el elemento o la pieza de moldeo de caucho.

Además, el procedimiento de la presente invención también incluye un procedimiento para producir un material compuesto prensando o poniendo en contacto una pieza de resina conformada que comprende una resina termoplástica con una pieza de caucho vulcanizado con calentamiento interponiendo al menos el agente de activación de la vulcanización (si es necesario, incorporando además el agente auxiliar de vulcanización) sobre la superficie de contacto (o la superficie de unión) entre la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado para unir o adherir la pieza de resina y la pieza de caucho. En el procedimiento, la pieza de caucho vulcanizado no se vulcaniza

o reticula esencialmente por el agente de generación de radicales (por ejemplo, un peróxido orgánico), y puede vulcanizarse usando un agente de vulcanización que contiene azufre. En el procedimiento preferido, un elemento o una pieza de resina conformada de la resina termoplástica se usa en una combinación con un elemento o una pieza de caucho conformado de la composición de caucho no vulcanizado. Es decir, una pieza de resina que comprende la resina termoplástica se combina preferiblemente con una pieza de caucho vulcanizado obtenida a partir de una composición de caucho no vulcanizado que comprende al menos un agente de generación de radicales y un caucho no vulcanizado.

Además, sobre la superficie de contacto entre la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado, puede interponerse un agente de recubrimiento que comprende al menos el agente de activación de la vulcanización (si es necesario, además el agente auxiliar de vulcanización) mediante una técnica de recubrimiento, y el agente de recubrimiento puede ser un agente activo por radicales que comprende el agente de generación de radicales y el agente de activación de la vulcanización (si es necesario, además el agente auxiliar de vulcanización). La cantidad del agente de recubrimiento sobre la superficie de contacto entre la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a 10 g/m², preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 5 g/m², y particularmente de aproximadamente 1 a 5 g/m².

El material compuesto de la pieza de resina unida a la pieza de caucho vulcanizado puede obtenerse calentando (en particular, prensando con calor) la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado interponiendo el agente de recubrimiento mencionado anteriormente entre estas piezas. La temperatura y la presión de calentamiento pueden seleccionarse dentro de un intervalo similar a la temperatura y la presión de vulcanización o reticulación mencionadas anteriormente.

Además, para la unión de la pieza de resina a la pieza de caucho no vulcanizado es eficaz que se trate una superficie de la pieza de resina con un disolvente que puede disolver o hinchar la pieza de resina mediante un tratamiento tal como recubrimiento o inmersión, y la superficie tratada se pone en contacto con la composición de caucho no vulcanizado. Puede seleccionarse el disolvente, dependiendo de la especie de la pieza de resina e incluye, por ejemplo, un hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo alifático tal como hexano y octano, un hidrocarburo alicíclico tal como ciclohexano, un hidrocarburo aromático tal como tolueno y xileno), un alcohol (por ejemplo, un alcohol tal como isopropanol, butanol y ciclohexanol; un haloalquilalcohol tal como tetrafluoroetanol y hexafluoroisopropanol), un fenol (por ejemplo, fenol, cresol), un ácido orgánico (por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético), un éster (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo), una cetona (por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona), un éter (por ejemplo, dioxano, dietil éter, tetrahidrofurano), un sulfóxido (por ejemplo, dimetilsulfóxido), una amida (por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetoamida), y una mezcla de los mismos.

Por ejemplo, para una resina que comprende una resina de poliamida, un disolvente tal como un fenol (por ejemplo, fenol, cresol), un ácido orgánico (por ejemplo, ácido fórmico), una cetona (por ejemplo, hexafluoroacetona), un alcohol (por ejemplo, alcohol hexafluoroisopropílico) puede recubrirse individualmente o en combinación con un disolvente convencional sobre la superficie de contacto con la pieza de caucho. Además, para una resina que comprende una resina de poli(éter de fenileno), puede mostrarse a modo de ejemplo como disolvente o agente de hinchamiento, por ejemplo, un hidrocarburo (por ejemplo, tolueno), una cetona (por ejemplo, acetona, metil etil cetona, hexafluoroacetona), un éter (por ejemplo, tetrahidrofurano), una amida (por ejemplo, dimetilformamida), un alcohol (por ejemplo, alcohol hexafluoroisopropílico), etcétera.

Tras tratar la pieza de resina con el disolvente, aunque se elimine el disolvente de la pieza de resina mediante lavado, secado o otros métodos, la unión firme de la pieza de caucho vulcanizado con la pieza de resina puede realizarse poniendo en contacto la superficie tratada de la pieza de resina con la composición de caucho no vulcanizado.

Por tanto, el material compuesto obtenido tiene una fuerza adhesiva notablemente alta entre la pieza de caucho y la pieza de resina mediante vulcanización. Por tanto, pueden expresarse eficazmente tanto las propiedades de la resina termoplástica como del caucho, y puede emplearse ventajosamente el material compuesto obtenido como diversas aplicaciones, por ejemplo, una pieza de automóvil (por ejemplo, un casquillo de amortiguación de choques o vibración, una hoja de ballesta, una pieza de bloqueo de puertas, un soporte de radiador), un aislante de vibración de caucho, una válvula, un enchufe eléctrico, y otras piezas o elementos.

Aplicabilidad Industrial

Según la presente invención, una resina termoplástica que contiene una concentración predeterminada de un átomo de hidrógeno o de azufre, teniendo cada átomo un coeficiente de energía de interacción de orbitales específico, se combina con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales. Por tanto, la resina puede unirse directamente al caucho firmemente sin un adhesivo en una amplia combinación para obtener un material compuesto que tiene una alta fuerza adhesiva.

Ejemplos

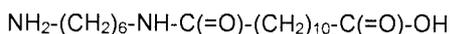
Se pretende que los siguientes ejemplos describan esta invención en más detalle y de ninguna manera debe

interpretarse que definen el alcance de la invención. En los ejemplos y ejemplos comparativos, se usaron las siguientes composiciones de resina y composiciones de caucho.

[Composiciones de resina (A) a (J)]

Composiciones de resina A1 a A6

- 5 Se prepararon las siguientes composiciones de resina (A1 a A6) mediante el uso de una poliamida 612 (un policondensado de hexametildiamina y ácido dodecanodicarboxílico) como resina termoplástica. Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 para la siguiente unidad constitutiva básica.



Composición de resina (A1):

- 10 Una poliamida 612 [NH₂ terminal/COOH terminal = 9/1 (razón molar)]

(Preparación)

- 15 Se añadió una cantidad predeterminada de hexametildiamina a una disolución acuosa al 80% en peso de una sal de hexametildiamina con ácido dodecanodicarboxílico, y se calentó la mezcla a 220°C con una presión aplicada (17,5 kg/cm²) en un autoclave sustituido con gas nitrógeno para hacer que fluyese agua con el gas nitrógeno desde el interior hasta el exterior del sistema de reacción durante 4 horas. Posteriormente, se aumentó gradualmente la temperatura del sistema hasta 275°C a lo largo de 1 hora para descargar el agua residual en el sistema, y se redujo la presión aplicada del autoclave para que fuese la presión atmosférica. Tras enfriar el sistema, se obtuvo una poliamida 612. El polímero obtenido tenía un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 20.000 y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 9/1. Se usó el polímero solo para la composición de resina (A1).

Composición de resina (A2):

50% en peso de una poliamida 612 [NH₂ terminal / COOH terminal =9/1 (razón molar)]

50% en peso de una fibra cortada de carbono (fibra acortada)

(Preparación)

- 25 Se amasaron cantidades iguales o equivalentes de la composición de resina (A1) y una fibra de carbono mediante una extrusora biaxial, y se usó el producto amasado para la composición de resina (A2).

Composición de resina (A3):

12% en peso de una poliamida 612 [NH₂ terminal/COOH terminal = 9/1 (razón molar)]

88% en peso de una ferrita blanda

- 30 (Preparación)

Se amasaron 100 partes en peso de la composición de resina (A1) y 733 partes en peso de una ferrita blanda mediante una amasadora, y se usó el producto resultante para la composición de resina (A3).

Composición de resina (A4):

Una poliamida 612 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/1 (razón molar)]

- 35 (Preparación)

- 40 Se calentó una disolución acuosa que contenía una sal de hexametildiamina con ácido dodecanodicarboxílico en una cantidad del 80% en peso a 220°C con una presión aplicada (17,5 kg/cm²) en un autoclave sustituido con gas nitrógeno para hacer que fluyese agua con el gas nitrógeno desde el sistema de reacción durante 4 horas. Posteriormente, se aumentó gradualmente la temperatura del sistema hasta 275°C a lo largo de 1 hora para eliminar el agua restante en el sistema, y se redujo la presión aplicada del autoclave para que fuese la presión atmosférica. Tras enfriar el sistema, se obtuvo una poliamida 612. El polímero tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 a 25000, y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/1. Se usó el polímero solo para la composición de resina (A4).

Composición de resina (A5):

- 45 Una poliamida 612 [NH₂ terminal/COOH terminal = 3/7 (razón molar)]

(Preparación)

Se amasaron una composición de resina (A1) y la siguiente composición de resina (A6) en una proporción de la primera/la última= 1/3 (razón en peso) mediante una extrusora biaxial. Se usó la composición obtenida para la composición de resina (A5).

5 Composición de resina (A6):

Una poliamida 612 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/9 (razón molar)]

(Preparación)

10 A una disolución acuosa que contenía una sal de hexametildiamina con ácido dodecanodicarboxílico en una cantidad del 80% en peso se le añadió una cantidad predeterminada de ácido dodecanodicarboxílico, y se calentó la mezcla a 220°C con una presión aplicada (17,5 kg/cm²) en un autoclave sustituido con gas nitrógeno para eliminar agua con el gas nitrógeno del sistema de reacción durante 4 horas. Posteriormente, se elevó gradualmente la temperatura del sistema hasta 275°C durante 1 hora para descargar el agua residual en el sistema, y se redujo la presión aplicada del autoclave para que fuese la presión atmosférica. Tras enfriar, se obtuvo una poliamida 612. El polímero obtenido tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/9. Se usó el polímero para la composición de resina (A6).

Composiciones de resina B1 a B2

Se prepararon las siguientes composiciones de resina (B1 a B2) mediante el uso de una poliamida 66 (un policondensado de hexametildiamina y ácido adípico) como resina termoplástica. Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 para la siguiente unidad constitutiva.

20 NH₂-(CH₂)₆-NH-C(=O)-(CH₂)₄-C(=O)-OH

Composición de resina (B1):

Una poliamida 66 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/1 (razón molar)]

(Preparación)

25 Se preparó una composición de resina de la misma manera que en la composición de resina (A4) excepto porque se usó una combinación de monómeros de hexametildiamina y ácido adípico para obtener una poliamida 66 que tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 a 25000 y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/1. Se usó la poliamida 66 para la composición de resina (B1).

Composición de resina (B2):

Una poliamida 66 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/3 (razón molar)]

30 (Preparación)

35 Se realizó un procedimiento de preparación de la misma manera que en la composición de resina (A6) excepto porque se usó una combinación de monómeros de hexametildiamina y ácido adípico para obtener una poliamida 66 que tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/9. Se amasaron la poliamida 66 y la composición de resina (B1) en una razón en peso de 62,5/37,5 mediante una extrusora biaxial, y se empleó la composición de resina resultante para la composición de resina (B2).

Composiciones de resina C1 a C3

40 Se prepararon las siguientes composiciones de resina (C1 a C3) usando una poliamida 6 (un producto polimerizado con apertura de anillo de ε-caprolactama) como resina termoplástica. Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 usando la siguiente unidad como unidad constitutiva.

NH₂-(CH₂)₅-C(=O)-NH-(CH₂)₅-C(=O)-OH

Composición de resina (C1):

Una poliamida 6 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/1 (razón molar)]

(Preparación)

45 Se calentó una disolución acuosa que contenía ε-caprolactama en una cantidad del 80% en peso a de 250 a 260°C en presencia de una pequeña cantidad de ácido fosfórico en un autoclave sustituido con gas nitrógeno para eliminar agua con el gas nitrógeno del sistema de reacción durante 4 horas. Posteriormente, se elevó gradualmente la

temperatura del sistema interno hasta 275°C durante 1 hora para eliminar el agua residual al sistema externo. Tras enfriar, se obtuvo una poliamida 6. El polímero obtenido tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 a 25000 y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/1. Se usó el polímero para la composición de resina (C1).

5 Composición de resina (C2):

Una poliamida 6 (NH₂ terminal/COOH terminal=1/3 (razón molar))

(Preparación)

10 Se añadió una cantidad predeterminada de hexametildiamina a una disolución acuosa que contenía ε-caprolactama en una cantidad del 80% en peso, y se calentó la mezcla a de 250 a 260°C en presencia de una pequeña cantidad de ácido fosfórico en un autoclave sustituido con gas nitrógeno para hacer que fluyese agua con el gas nitrógeno desde el sistema de reacción durante 4 horas. Se aumentó gradualmente la temperatura del sistema hasta 275°C durante 1 hora para eliminar el agua residual del sistema, y se redujo la presión aplicada del autoclave hasta que fuese la presión atmosférica. Tras enfriar, se obtuvo una poliamida 6. La poliamida 6 tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 9/1. Se usó el polímero para la composición de resina (C4). Se amasaron la composición de resina (C4) y la composición de resina (C1) en una razón en peso de la primera/la última = 37,5/62,5, y se empleó la composición de resina resultante para la composición de resina (C2).

15 Composición de resina (C3):

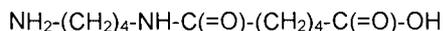
Una poliamida 6 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/4 (razón molar)]

20 (Preparación)

Se amasaron la composición de resina (C1) y la composición de resina (C4) en una razón en peso de 25/75 como razón de la primera/la última para obtener la composición de resina (C3).

Composiciones de resina D1 a D3

25 Se prepararon las siguientes composiciones de resina (D1 a D3) usando una poliamida 46 (un producto de policondensación de diaminobutano y ácido adípico) como resina termoplástica. Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 para la siguiente unidad constitutiva.



Composición de resina (D1):

Una poliamida 46 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/1 (razón molar)]

30 Composición de resina (D2):

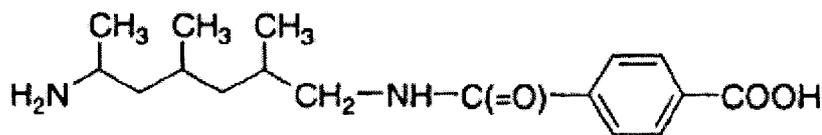
Una poliamida 46 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/3 (razón molar)]

Composición de resina (D3):

Una poliamida 46 (NH₂ terminal/COOH terminal = 1/4 (razón molar))

Composiciones de resina E1 a E3

35 Se prepararon las siguientes composiciones de resina (E1 a E3) usando un policondensado de ácido tereftálico y trimetilhexametildiamina (una poliamida aromática A5) como resina termoplástica. Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 para la siguiente unidad constitutiva.



Composición de resina (E1):

40 Una poliamida aromática A5 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/1 (razón molar)]

(Preparación)

Se preparó una composición de resina de la misma manera que en la composición de resina (A4) excepto porque se usó una combinación de monómeros de trimetilhexametilendiamina y ácido tereftálico para dar un polímero que tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 a 25000 y una razón en peso de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/1. Se usó el polímero como composición de resina (E1).

5 Composición de resina (E2):

Una poliamida aromática A5 [NH₂ terminal/ COOH terminal = 1/3 (razón molar)]

(Preparación)

10 Se preparó una composición de resina de la misma manera que en la composición de resina (A6) excepto porque se usó una combinación de monómeros de trimetilhexametilendiamina y ácido tereftálico para obtener un polímero que tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 y una razón en peso de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/9. Se usó el polímero para la composición de resina (E4). Se amasaron la composición de resina (E4) y la composición de resina (E1) en una razón en peso de 62,5/37,5 mediante una extrusora biaxial, y se usó la composición de resina obtenida como composición de resina (E2).

Composición de resina (E3):

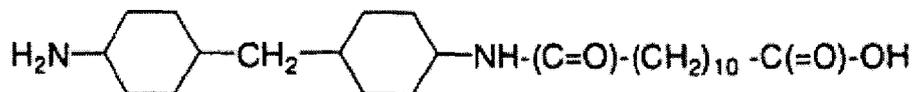
15 Una poliamida aromática A5 [NH₂ terminal/ COOH terminal = 1/4 (razón molar)]

(Preparación)

Se amasaron la composición de resina (E1) y la composición de resina (E4) en una razón en peso de 25/75 como la primera/la última para obtener la composición de resina (E3).

Composiciones de resina F1 a F3

20 Se prepararon las siguientes composiciones de resina (F1 a F3) usando un producto de policondensación de ácido dodecanodicarboxílico y bis(4-aminociclohexil)metano (una poliamida alicíclica A6) como resina termoplástica. Se usó la siguiente unidad constitutiva para un cálculo con MOPACPM3.



Composición de resina (F1):

25 Una poliamida alicíclica A6 [NH₂ terminal/COOH terminal=1/1 (razón molar)]

(Preparación)

30 Se repitió la misma manera que en la composición de resina (A4) excepto porque se usó una combinación de monómeros de bis(4-aminociclohexil)metano y ácido dodecanodicarboxílico para obtener un polímero que tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 a 25000 y una razón de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/1. Se empleó el polímero como composición de resina (F1).

Composición de resina (F2):

Una poliamida alicíclica A6 [NH₂ terminal/COOH terminal=1/2 (razón molar)]

(Preparación)

35 Se produjo una composición de resina de la misma manera que en la composición de resina (A6) excepto porque se usó una combinación de monómeros de bis(4-aminociclohexil)metano y ácido dodecanodicarboxílico para dar un polímero que tenía un peso molecular (Mn) de aproximadamente 20000 de y una razón en peso de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales = 1/9. El polímero era la composición de resina (F4). Se amasaron la composición de resina (F4) y la composición de resina (F1) en una razón en peso de 133,4/66,6 como la razón de la primera/la última mediante una extrusora biaxial, y se usó la composición de resina obtenida como composición de resina (F2).

40

Composición de resina (F3):

Una poliamida alicíclica A6 [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/3 (razón molar)]

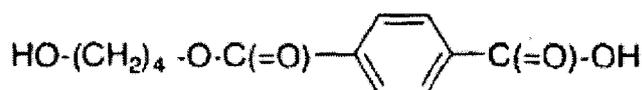
(Preparación)

Se amasaron la composición de resina (F4) y la composición de resina (F1) mediante una extrusora biaxial en una proporción de 62,5/37,5 (razón en peso) como razón de la primera/la última, y se usó la composición de resina obtenida como composición de resina (F3).

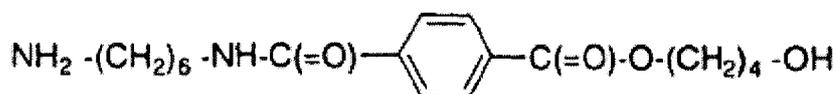
Composiciones de resina G1 a G2

- 5 Se prepararon las siguientes composiciones de resina (G1 a G2) usando PBT (un producto de policondensación de ácido tereftálico y 1,4-butanodiol) o un PBT modificado con amina (un producto de reacción de PBT y hexametildiamina) como resina termoplástica. Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 basándose en la siguiente unidad constitutiva.

para el PBT:



para el PBT modificado con amina:



Composición de resina (G1):

Un PBT [OH terminal/COOH terminal = 1/1 (razón molar)]

- 15 (Preparación)

20 En un reactor equipado con una unidad de introducción de nitrógeno y una unidad de destilación, se cargaron 14,587 kg de tereftalato de dimetilo, 6,767 kg de 1,4-butanodiol, 30 g de acetato de calcio y 60 g de óxido de antimonio, y se calentó la mezcla a 180°C suministrando gas nitrógeno. En el punto en que se confirmó un efluente de metanol, se calentó gradualmente la mezcla hasta 270°C a presión reducida con agitación para alcanzar un grado de vacío de no más de 100 Pa. Con la confirmación de un efluente de etilenglicol, se calentó la mezcla a 270°C durante 3 horas. Se permitió que el producto resultante estuviese en reposo para su enfriamiento. Se usó el polímero obtenido para la composición de resina (G1).

Composición de resina (G2):

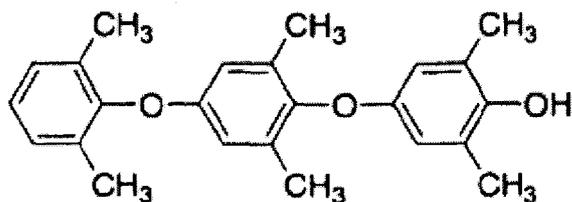
Un PBT modificado con amina [NH₂ terminal/OH terminal=1/1 (razón molar)]

- 25 (Preparación)

Se obtuvo la composición de resina (G2) amasando la composición de resina (G1) y una metilendiamina equimolar con respecto al contenido de grupos carboxílicos de la composición de resina (G1) a 230°C durante 30 minutos usando una amasadora.

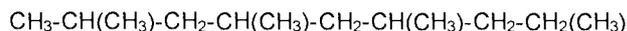
Composiciones de resina H

- 30 Como composición de resina H, se usó poli(éter de 2,5-dimetilfenileno) (fabricado por Degussa Co. Ltd., Vestoran 1990). Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 basándose en la siguiente unidad constitutiva.



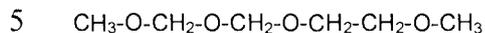
Composiciones de resina I

- 35 Se usó un polipropileno como composición de resina I. Se realizó un cálculo con MOPACPM3 para la siguiente unidad constitutiva.



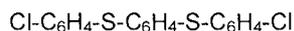
Composiciones de resina J

Se usó un poliacetato (fabricado por Polyplastics Co. Ltd., Juracone M90) como composición de resina J. Se llevó a cabo un cálculo con MOPACPM3 para la siguiente unidad básica.



Composiciones de resina K

Se usó un poli(sulfuro de fenileno) [fabricado por Polyplastics Co. Ltd., Fortlon 0220A9 (no cargado)] para una composición de resina K. La siguiente unidad constitutiva fue la base para el cálculo de MOPACPM3.



- 10 Se prepararon las composiciones de resina (L a N) mezclando o combinando una resina y un agente de activación de la vulcanización en una razón adecuada.

Composiciones de resina L1 a L2

Composición de resina (L1):

- (i) 100 partes en peso de una poliamida 612 [NH_2 terminal/ COOH terminal = 1/1 (razón molar)] y
 15 (ii) 3 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (trimetacrilato de trimetilolpropano)

Composición de resina (L2):

- (i) 100 partes en peso de una poliamida 612 (NH_2 terminal/ COOH terminal = 1/9 (razón molar)] y
 (ii) 3 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (trimetacrilato de trimetilolpropano)

Composiciones de resina M1 a M2

20 Composición de resina (M1):

- (i) 100 partes en peso de una poliamida 6 [NH_2 terminal/ COOH terminal = 1/1 (razón molar)] y
 (ii) 3 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (N,N'-1,3-fenilendimaleimida)

Composición de resina (M2):

- (i) 100 partes en peso de una poliamida 6 [NH_2 terminal/ COOH terminal = 1/4 (razón molar)] y
 25 (ii) 3 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (N,N'-1,3-fenilendimaleimida)

Composiciones de resina N1 a N2

Se prepararon las siguientes composiciones de resina (N1 a N2) usando un producto de policondensación de ácido dodecanodicarboxílico y bis(4-aminociclohexil)metano (la poliamida alicíclica A6 mencionada anteriormente) como resina termoplástica.

30 Composición de resina (N1):

- (i) 100 partes en peso de una poliamida alicíclica A6 [NH_2 terminal/ COOH terminal = 1/1 (razón molar)] y
 (ii) 3 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (isocianurato de trialilo)

Composición de resina (N2):

- (i) 100 partes en peso de una poliamida alicíclica A6 [NH_2 terminal/ COOH terminal = 1/2 (razón molar)] y
 35 (ii) 5 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (isocianurato de trialilo)

Composiciones de resina O1 a O2

Composición de resina (O1):

- (i) 100 partes en peso de un PBT [OH terminal/ COOH terminal = 1/1 (razón molar)] y
 (ii) 3 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (trimetacrilato de trimetilolpropano)

Composición de resina (O2):

(i) 100 partes en peso de un PBT modificado o desnaturalizado con amina [NH₂ terminal/COOH terminal = 1/1 (razón molar)] y

(ii) 3 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (trimetacrilato de trimetilolpropano)

5 [Composición de caucho no vulcanizado (R)]

Se mezclaron o combinaron los siguientes componentes con el fin de preparar composiciones de caucho no vulcanizado (R1 a R10).

Composición de caucho R1

10 (i) 100 partes en peso de un caucho [90 partes en peso de un caucho de etileno-propileno-dieno (fabricado por DSM Co. Ltd., Keltan 509X100, contenido en dieno: el 8,2% en peso) y 10 partes en peso de un caucho de polioctenileno (fabricado por Degussa Co. Ltd., Vestenamer 8012)]

(ii) 1 parte en peso de una carga [negro de carbón (FEF)]

(iii) 5 partes en peso de un agente de generación de radicales [peróxido orgánico (peróxido de dicumilo)]

(iv) 0 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización

15 (v) 100 partes en peso de un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68)

(vi) 5 partes en peso de óxido de zinc y

(vii) 1 parte en peso de ácido esteárico

Composición de caucho R2

20 (i) 100 partes en peso de un caucho [90 partes en peso de un caucho de etileno-propileno-dieno (fabricado por DSM Co. Ltd., Keltan 509X100, contenido en dieno: el 8,2% en peso) y 10 partes en peso de un caucho de polioctenileno (fabricado por Degussa Co. Ltd., Vestenamer 8012)]

(ii) 1 parte en peso de una carga [negro de carbón (FEF)]

(iii) 5 partes en peso de un agente de generación de radicales [peróxido orgánico (peróxido de dicumilo)]

(iv) 1 parte en peso de un agente de activación de la vulcanización (trimetacrilato de trimetilolpropano)

25 (v) 100 partes en peso de un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68)

(vi) 5 partes en peso de óxido de zinc y

(vii) 1 parte en peso de ácido esteárico

Composición de caucho R3

30 (i) 100 partes en peso de un caucho [90 partes en peso de un caucho de etileno-propileno-dieno (fabricado por DSM Co. Ltd., Keltan 509X100, contenido en dieno: el 8,2% en peso) y 10 partes en peso de un caucho de polioctenileno (fabricado por Degussa Co. Ltd., Vestenamer 8012)]

(ii) 1 parte en peso de una carga [negro de carbón (FEF)]

(iii) 5 partes en peso de un agente de generación de radicales [peróxido orgánico (peróxido de dicumilo)]

(iv) 2 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (dimetacrilato de butanodiol)

35 (v) 100 partes en peso de un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68)

(vi) 5 partes en peso de óxido de zinc y

(vii) 1 parte en peso de ácido esteárico

Composición de caucho R4

40 (i) 100 partes en peso de un caucho [90 partes en peso de un caucho de etileno-propileno-dieno (fabricado por DSM Co. Ltd., Keltan 509X100, contenido en dieno: el 8,2% en peso) y 10 partes en peso de un caucho de polioctenileno (fabricado por Degussa Co. Ltd., Vestenamer 8012)]

ES 2 519 715 T3

- (ii) 1 parte en peso de una carga [negro de carbón (FEF)]
- (iii) 3 partes en peso de un agente de generación de radicales (disulfuro de tetrametiltiuram)
- (iv) 1 parte en peso de un agente de activación de la vulcanización (trimetacrilato de trimetilolpropano)
- (v) 100 partes en peso de un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68)
- 5 (vi) 5 partes en peso de óxido de zinc y
- (vii) 1 parte en peso de ácido esteárico

Composición de caucho R5

- 10 (i) 100 partes en peso de un caucho [60 partes en peso de caucho natural, 35 partes en peso de caucho de etileno-propileno-dieno (fabricado por DSM Co. Ltd., Keltan 509X100, contenido en dieno: el 8,2% en peso) y 5 partes en peso de caucho de polioctenileno (fabricado por Degussa Co. Ltd., Vestenamer 8012)]
- (ii) 1 parte en peso de una carga [negro de carbón (FEF)]
- (iii) 5 partes en peso de un agente de generación de radicales [peróxido orgánico (peróxido de dicumilo)]
- (iv) 0 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización
- (v) 100 partes en peso de un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68)
- 15 (vi) 5 partes en peso de óxido de zinc y
- (vii) 1 parte en peso de ácido esteárico

Composición de caucho R6

- 20 (i) 100 partes en peso de un caucho [60 partes en peso de caucho natural, 35 partes en peso de caucho de etileno-propileno-dieno (fabricado por DSM Co. Ltd., Keltan 509X100, contenido en dieno: el 8,2% en peso) y 5 partes en peso de caucho de polioctenileno (fabricado por Degussa Co. Ltd., Vestenamer 8012)]
- (ii) 1 parte en peso de una carga [negro de carbón (FEF)]
- (iii) 5 partes en peso de un agente de generación de radicales [peróxido orgánico (peróxido de dicumilo)]
- (iv) 1 parte en peso de un agente de activación de la vulcanización (trimetacrilato de trimetilolpropano)
- (v) un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68) de 100 partes en peso
- 25 (vi) óxido de zinc de 5 partes en peso
- (vii) ácido esteárico de 1 parte en peso

Composición de caucho R7

- (i) 100 partes en peso de un caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR) ("Zetpol 3110" fabricado por Nihon Zeon Co. Ltd.)
- (ii) 50 partes en peso de una carga [negro de carbón (N550)]
- 30 (iii) 3 partes en peso de un agente de generación de radicales [1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno]
- (iv) 0 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización
- (v) 10 partes en peso de un plastificante (bistioglicolato de dibutilmetileno)
- (vi) 0 partes en peso de óxido de zinc y
- (vii) 0 partes en peso de ácido esteárico

Composición de caucho R8

- (i) 100 partes en peso de un caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR) ("Zetpol 3110" fabricado por Nihon Zeon Co. Ltd.)
- (ii) 50 partes en peso de una carga [negro de carbón (N550)]
- (iii) 3 partes en peso de un agente de generación de radicales [1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno]

- (iv) 4 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (N,N'-1,3-fenilendimaleimida)
- (v) 10 partes en peso de un plastificante (bistioglicolato de dibutilmetileno)
- (vi) 0 partes en peso de óxido de zinc y
- (vii) 0 partes en peso de ácido esteárico

5 Composición de caucho R9

- (i) 100 partes en peso de un caucho que contiene flúor (FPM) ("Dai E1 G920" fabricado por Dikin Kogyo Co. Ltd.)
- (ii) 0 partes en peso de una carga
- (iii) 3 partes en peso de un agente de generación de radicales (peróxido de dicumilo)
- (iv) 0 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización

- 10 (v) 0 partes en peso de un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68)
- (vi) 0 partes en peso de óxido de zinc y
 - (vii) 0 partes en peso de ácido esteárico

Composición de caucho R10

- (i) 100 partes en peso de un caucho que contiene flúor (FPM) ("Dai E1 G920" fabricado por Dikin Kogyo Co. Ltd.)

- 15 (ii) 0 partes en peso de una carga
- (iii) 3 partes en peso de un agente de generación de radicales (peróxido de dicumilo)
 - (iv) 4 partes en peso de un agente de activación de la vulcanización (isocianurato de trialilo)
 - (v) 0 partes en peso de un plastificante (fabricado por Idemitsu Kosan Co. Ltd., aceite de proceso Diana NM-68)
 - (vi) 0 partes en peso de un óxido de zinc y

- 20 (vii) 0 partes en peso de un ácido esteárico

Ejemplos 1 a 147 y ejemplos comparativos 1 a 77

- 25 Se inyectó la composición de resina y se moldeó, y se dispuso la pieza de resina obtenida (placa, tamaño: 100 mm X 100 mm X 4 mm) en un molde. Posteriormente, se inyectó la composición de caucho no vulcanizado a la superficie de la pieza de resina, y se realizó la vulcanización o reticulación a una temperatura de 180°C con una presión de 20 MPa durante 20 minutos para producir un material compuesto.

Se sometió el material compuesto obtenido a un ensayo de desprendimiento o adhesión con el fin de medir la fuerza adhesiva entre la pieza de resina y una pieza de caucho, y se evaluó según los siguientes criterios.

- A: Se logró una adhesión de película extraordinaria, y cuando se desprendió la pieza de resina de la pieza de caucho aplicando fuerza, se rompió la muestra con un fallo de cohesión.
- 30 B: Se logró una adhesión firme, y cuando se desprendió la pieza de resina de la pieza de caucho aplicando fuerza, se desprendió la pieza de resina de la pieza de caucho a lo largo de la superficie de contacto.
- C: Se separó fácilmente la pieza de caucho de la pieza de resina a lo largo de la superficie de contacto.

- 35 Se exponen los resultados en las tablas 1 a 10. En las tablas, el término "el número de átomos activos por molécula" representa el número de átomos activos que tienen S de no menos de 0,006 por molécula, que se calcula mediante MOPACPM3, de la resina termoplástica. A este respecto, en el cálculo anterior, se usó el valor de Ec de -8 eV para un agente de generación de radicales que comprende un peróxido orgánico, o de -6 eV para un agente de generación de radicales que comprende disulfuro de tetrametiluram.

Composición de caucho R1			
	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo 1	A1	7,2	A
Ejemplo 2	A2	7,2	A

Ejemplo 3	A3	7,2	A
Ejemplo 4	A4	4	A
Ejemplo 5	A5	2,4	B
Ejemplo comparativo 1	A6	0,8	C
Ejemplo 6	B1	2	B
Ejemplo comparativo 2	B2	1	C
Ejemplo 7	C1	7,2	A
Ejemplo 8	C2	2	B
Ejemplo comparativo 3	C3	1,6	C
Ejemplo 9	D1	4	B
Ejemplo 10	D2	2	B
Ejemplo comparativo 4	D3	1,6	C
Ejemplo 11	E1	5 o más	B
Ejemplo 12	E2	4 o más	B
Ejemplo 13	E3	3,8 o más	B
Ejemplo 14	F1	3	A
Ejemplo 15	F2	2	B
Ejemplo comparativo 5	F3	1,2	C
Ejemplo comparativo 6	G1	0	C
Ejemplo 16	G2	4	A
Ejemplo 17	H	6 o más	B
Ejemplo 18	I	9 o más	B
Ejemplo 19	J	6 o más	B
Ejemplo 20	K	2 o más	B
Ejemplo 21	L1	4	A
Ejemplo comparativo 7	L2	0,8	C
Ejemplo 22	M1	7,2	A
Ejemplo comparativo 8	M2	1,6	C
Ejemplo 23	N1	3	B
Ejemplo comparativo 9	O1	0	C
Ejemplo 24	O2	4	A

Tabla 2

Composición de caucho R2

	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo 25	A1	7,2	A
Ejemplo 26	A2	7,2	A
Ejemplo 27	A3	7,2	A
Ejemplo 28	A4	4	A
Ejemplo 29	A5	2,4	A
Ejemplo comparativo 10	A6	0,8	C
Ejemplo 30	B1	2	A
Ejemplo comparativo 11	B2	1	C
Ejemplo 31	C1	7,2	A
Ejemplo 32	C2	2	A
Ejemplo comparativo 12	C3	1,6	C
Ejemplo 33	D1	4	B
Ejemplo 34	D2	2	B
Ejemplo comparativo 13	D3	1,6	C
Ejemplo 35	E1	5 o más	A
Ejemplo 36	E2	4 o más	B
Ejemplo 37	E3	3,8 o más	B
Ejemplo 38	F1	3	A
Ejemplo 39	F2	2	A
Ejemplo comparativo 14	F3	1,2	C
Ejemplo comparativo 15	G1	0	C
Ejemplo 40	G2	4	A
Ejemplo 41	H	6 o más	A
Ejemplo 42	I	9 o más	B
Ejemplo 43	J	6 o más	B
Ejemplo 44	K	2 o más	B

ES 2 519 715 T3

Ejemplo 45	L1	4	A
Ejemplo comparativo 16	L2	0,8	C
Ejemplo 46	N1	3	A
Ejemplo comparativo 17	N2	1,2	C

Tabla 3

Composición de caucho R3			
	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo 47	A1	7,2	A
Ejemplo 48	A2	7,2	A
Ejemplo 49	A3	7,2	A
Ejemplo 50	A4	4	A
Ejemplo 51	A5	2,4	A
Ejemplo comparativo 18	A6	0,8	C
Ejemplo 52	B1	2	B
Ejemplo comparativo 19	B2	1	C
Ejemplo 53	C1	7,2	A
Ejemplo 54	C2	2	B
Ejemplo comparativo 20	C3	1,6	C
Ejemplo 55	D1	4	B
Ejemplo 56	D2	2	B
Ejemplo comparativo 21	D3	1,6	C
Ejemplo 57	E1	5 o más	A
Ejemplo 58	E2	4 o más	B
Ejemplo 59	E3	3,8 o más	B
Ejemplo 60	F1	3	A
Ejemplo 61	F2	2	B
Ejemplo comparativo 22	F3	1,2	C
Ejemplo comparativo 23	G1	0	C
Ejemplo 62	G2	4	A
Ejemplo 63	H	6 o más	B
Ejemplo 64	I	9 o más	B
Ejemplo 65	J	6 o más	B
Ejemplo 66	K	2 o más	B

Tabla 4

Composición de caucho R4			
	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo comparativo 24	A1	0	C
Ejemplo comparativo 25	A2	0	C
Ejemplo comparativo 26	A3	0	C
Ejemplo comparativo 27	A4	0	C
Ejemplo comparativo 28	A5	0	C
Ejemplo comparativo 29	A6	0	C
Ejemplo comparativo 30	B1	0	C
Ejemplo comparativo 31	B2	0	C
Ejemplo 67	C1	2	B
Ejemplo comparativo 32	C2	1	C
Ejemplo comparativo 33	C3	0,8	C
Ejemplo 68	D1	4	B
Ejemplo 69	D2	2	B
Ejemplo comparativo 34	D3	1,6	C
Ejemplo comparativo 35	E1	0	C
Ejemplo comparativo 36	E2	0	C
Ejemplo comparativo 37	E3	0	C
Ejemplo comparativo 38	F1	1	C
Ejemplo comparativo 39	F2	0,7	C
Ejemplo comparativo 40	F3	0,4	C
Ejemplo comparativo 41	G1	0	C

ES 2 519 715 T3

Ejemplo 70	G2	2	B
Ejemplo comparativo 42	H	0	C
Ejemplo 71	I	3 o más	B
Ejemplo 72	J	4 o más	B
Ejemplo 73	K	2 o más	B

Tabla 5

Composición de caucho R5			
	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo 74	A5	2,4	B
Ejemplo comparativo 43	A6	0,8	C
Ejemplo 75	F2	2	B
Ejemplo comparativo 44	F3	1,2	C
Ejemplo 76	L1	4	A
Ejemplo comparativo 45	L2	0,8	C
Ejemplo 77	M1	7,2	B
Ejemplo comparativo 46	M2	1,6	C
Ejemplo 78	N1	3	B
Ejemplo comparativo 47	N2	1,2	C
Ejemplo comparativo 48	O1	0	C
Ejemplo 79	O2	4	A

Tabla 6

Composición de caucho R6			
	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo 80	A1	7,2	A
Ejemplo 81	A2	7,2	A
Ejemplo 82	A3	7,2	A
Ejemplo 83	A4	4	A
Ejemplo 84	A5	2,4	A
Ejemplo comparativo 49	A6	0,8	C
Ejemplo 85	B1	2	B
Ejemplo comparativo 50	B2	1	C
Ejemplo 86	C1	7,2	A
Ejemplo 87	C2	2	B
Ejemplo comparativo 51	C3	1,6	C
Ejemplo 88	D1	4	B
Ejemplo 89	D2	2	B
Ejemplo comparativo 52	D3	1,6	C
Ejemplo 90	E1	5 o más	B
Ejemplo 91	E2	4 o más	B
Ejemplo 92	E3	3,8 o más	B
Ejemplo 93	F1	3	A
Ejemplo 94	F2	2	B
Ejemplo comparativo 53	F3	1,2	C
Ejemplo comparativo 54	G1	0	C
Ejemplo 95	G2	4	B
Ejemplo 96	H	6 o más	B
Ejemplo 97	I	9 o más	B
Ejemplo 98	J	6 o más	B
Ejemplo 99	K	2 o más	B
Ejemplo 100	L1	4	A
Ejemplo 101	N1	3	A
Ejemplo comparativo 55	N2	1,2	C

Tabla 7

Composición de caucho R7			
	composición de resina	número de átomos activos	fuerza adhesiva

	termoplástica	por molécula	
Ejemplo 102	A5	2,4	B
Ejemplo comparativo 56	A6	0,8	C
Ejemplo 103	F2	2	B
Ejemplo comparativo 57	F3	1,2	C
Ejemplo 104	L1	4	A
Ejemplo comparativo 58	L2	0,8	C
Ejemplo 105	N1	3	A
Ejemplo comparativo 59	N2	1,2	C

Tabla 8

Composición de caucho R8			
	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo 106	A1	7,2	A
Ejemplo 107	A4	4	A
Ejemplo 108	A5	2,4	A
Ejemplo comparativo 60	A6	0,8	C
Ejemplo 109	B1	2	B
Ejemplo comparativo 61	B2	1	C
Ejemplo 110	C1	7,2	A
Ejemplo 111	C2	2	B
Ejemplo comparativo 62	C3	1,6	C
Ejemplo 112	E1	5 o más	A
Ejemplo 113	E2	4 o más	B
Ejemplo 114	E3	3,8 o más	B
Ejemplo 115	F1	3	B
Ejemplo 116	F2	2	B
Ejemplo comparativo 63	F3	1,2	C
Ejemplo comparativo 64	G1	0	C
Ejemplo 117	G2	4	A
Ejemplo 118	H	6 o más	A
Ejemplo 119	I	9 o más	B
Ejemplo 120	J	6 o más	B
Ejemplo 121	K	2 o más	B
Ejemplo 122	L1	4	A
Ejemplo comparativo 65	L2	0,8	C
Ejemplo 123	N1	3	A
Ejemplo comparativo 66	N2	1,2	C

Tabla 9

Composición de caucho R9			
	composición de resina termoplástica	número de átomos activos por molécula	fuerza adhesiva
Ejemplo 124	A5	2,4	B
Ejemplo comparativo 67	A6	0,8	C
Ejemplo 125	F2	2	B
Ejemplo comparativo 68	F3	1,2	C
Ejemplo 126	L1	4	A
Ejemplo comparativo 69	L2	0,8	C
Ejemplo 127	M1	7,2	A
Ejemplo comparativo 70	M2	1,6	C
Ejemplo 128	N1	3	A
Ejemplo comparativo 71	N2	1,2	C
Ejemplo comparativo 72	O1	0	C
Ejemplo 129	O2	4	A

Tabla 10

Composición de caucho R10			
	composición de resina	número de átomos activos	fuerza adhesiva

	termoplástica	por molécula	
Ejemplo 130	A1	7,2	A
Ejemplo 131	A4	4	B
Ejemplo 132	A5	2,4	B
Ejemplo comparativo 73	A6	0,8	C
Ejemplo 133	B1	2	B
Ejemplo comparativo 74	B2	1	C
Ejemplo 134	C1	7,2	B
Ejemplo 135	C2	2	B
Ejemplo comparativo 75	C3	1,6	C
Ejemplo 136	E1	5 o más	B
Ejemplo 137	E2	5 o más	B
Ejemplo 138	E3	3,8 o más	B
Ejemplo 139	F1	3	A
Ejemplo 140	F2	2	B
Ejemplo comparativo 76	F3	1,2	C
Ejemplo comparativo 77	G1	0	C
Ejemplo 141	G2	4	B
Ejemplo 142	H	6 o más	A
Ejemplo 143	I	9 o más	B
Ejemplo 144	J	6 o más	B
Ejemplo 145	K	2 o más	B
Ejemplo 146	L1	4	A
Ejemplo 147	N1	3	A

Tal como se muestra en las tablas 1 a 10, puesto que se usaron resinas que tienen el número de átomos activos de no menos de 2 en los ejemplos, puede efectuarse una unión firme entre la resina y el caucho independientemente de la especie de caucho.

5 Ejemplo 148

Se examinó el efecto adhesivo de un tratamiento con disolvente en la combinación de composición de caucho R1/composición de resina A5 (PA612) que tiene un nivel de fuerza adhesiva "B". Es decir, se dobló un papel (toallitas "Kimwipe wiper S-200" fabricadas por Cresia, Co. Ltd.) 3 veces en una dirección transversal o lateral y una vez en una dirección longitudinal, y se sumergió una punta del papel doblado en un disolvente (hexafluoroisopropanol). Se limpió ligeramente la superficie de unión de una probeta de una resina A5 (PA612) (placa, tamaño: 100 mm X 100 mm X 4 mm) con el papel sumergido. Se confirmó visualmente que la superficie de la probeta estaba completamente humedecida con disolvente, y como resultado se evaluó que la superficie se había limpiado o lavado. Tras lavar la superficie, se permitió que la probeta estuviese en reposo durante 5 minutos, y se lavó con agua, y posteriormente se secó a 100°C durante 5 horas en el secador de vacío para someterse a un ensayo de adhesión. De la misma manera que en el ejemplo 1, se produjo un material compuesto usando la probeta y una composición de caucho no vulcanizado. Se sometió el material compuesto obtenido a un ensayo de adhesión con el fin de evaluar la fuerza adhesiva entre la pieza de resina y la pieza de caucho, y se mejoró la fuerza adhesiva del material compuesto hasta un nivel "A".

Ejemplo 149

20 Se produjo un material compuesto de la misma manera que en el ejemplo 148 excepto porque se usó metacresol en lugar de hexafluoroisopropanol. Se sometió el material compuesto obtenido a un ensayo de adhesión con el fin de medir la fuerza adhesiva entre la pieza de resina y la pieza de caucho, y se mejoró la fuerza adhesiva del material compuesto hasta un nivel "A".

Ejemplo 150

25 En un material compuesto de composición de caucho R1/composición de resina H (m-PPE) que tenía el nivel de fuerza adhesiva "B", se repitió el procedimiento de la misma manera que en el ejemplo 148 excepto porque se limpió la superficie de unión de la probeta de la composición de resina H (m-PPE) (placa, tamaño: 100 mm X 100 mm X 4 mm) con un papel impregnado en metacresol para dar un material compuesto. Se sometió el material compuesto obtenido a un ensayo de adhesión con el fin de medir la fuerza adhesiva entre la pieza de resina y la pieza de caucho, y se potenció la fuerza adhesiva del material compuesto hasta que fue de un nivel "A".

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende

una pieza de caucho vulcanizado formada mediante una vulcanización de un caucho no vulcanizado que no es de la serie de silicona, y

5 una pieza de resina que comprende una resina termoplástica y está directamente unida a la pieza de caucho,

mediante lo cual dicho material compuesto comprende una combinación de una pieza de caucho vulcanizado con un agente de generación de radicales y una pieza de resina que comprende una resina termoplástica que tiene al menos 2 átomos, en promedio, seleccionados de un átomo de hidrógeno y un átomo de azufre por molécula, y cada átomo tiene un coeficiente de energía de interacción de orbitales S de no menos de 0,006,

10 en el que el coeficiente de energía de interacción de orbitales S está representado por la siguiente fórmula (1):

$$S [eV^{-1}] = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}| \quad (1)$$

15 en la que cada uno de E_c , C_{HOMO} , $E_{HOMO,n}$, $C_{LUMO,n}$ y $E_{LUMO,n}$ representa un valor calculado mediante un método de orbitales moleculares semiempírico MOPACPM3, representando E_c una energía de orbital (eV) de un radical del agente de generación de radicales, representando $C_{HOMO,n}$ un coeficiente de orbital molecular del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de un átomo de hidrógeno o azufre de orden n que constituye una unidad constitutiva de la resina termoplástica, representando $E_{HOMO,n}$ una energía de orbital (eV) del HOMO, representando $C_{LUMO,n}$ un coeficiente de orbital molecular del orbital molecular ocupado más bajo (LUMO) del átomo de hidrógeno o azufre de orden n que constituye la unidad constitutiva de la resina termoplástica, y representando $E_{LUMO,n}$ una energía de orbital (eV) del LUMO;

20 mediante lo cual dicha unidad constitutiva significa una estructura molecular de modelado que comprende un extremo terminal de polímero y de 1 a 3 unidades de repetición

25 siempre que dicha combinación excluya las siguientes combinaciones (1) a (3);

(1) una combinación de una resina de la serie de poliamida alifática que tiene un grupo amino y un caucho no vulcanizado que tiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido,

(2) una combinación de una resina de la serie de poliamida alifática y un caucho no vulcanizado que comprende un compuesto de silano, y

30 (3) una combinación de una resina que contiene grupo epoxi y un caucho no vulcanizado que tiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido; y

en la que dicha combinación es cualquiera de las siguientes combinaciones:

35 (a) una combinación de una resina de la serie de poliamida en la que la razón (razón molar) de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales es de 50/50 a 100/0, y un caucho no vulcanizado que comprende un peróxido orgánico y un agente de activación de la vulcanización polifuncional,

en la que el agente de activación de la vulcanización polifuncional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un (iso)cianurato de trialilo, un (met)acrilato tri o polifuncional y un compuesto de maleimida aromático;

40 (b) una combinación de una resina de la serie de poliamida en la que la razón (razón molar) de grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales es de 50/50 a 100/0, y un caucho no vulcanizado que comprende un peróxido orgánico y un agente de activación de la vulcanización polifuncional,

en el que el caucho comprende un caucho de etileno-propileno-dieno y un caucho de polioctenileno, y

el agente de activación de vulcanización polifuncional comprende un compuesto orgánico que tiene al menos dos enlaces insaturados polimerizables por molécula.

45 2. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que el caucho comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un caucho de la serie de dieno, un caucho olefínico, un caucho acrílico, un caucho que contiene flúor y un caucho de la serie de uretano.

3. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que la cantidad del agente de generación de radicales es de 1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho no vulcanizado.

4. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que al menos un componente seleccionado del caucho no vulcanizado y la resina termoplástica comprende un agente de activación de la vulcanización.
5. Material compuesto según la reivindicación 4, en el que el agente de activación de la vulcanización comprende un compuesto orgánico que tiene al menos dos enlaces insaturados polimerizables por molécula.
6. Material compuesto según la reivindicación 4, en el que la cantidad del agente de activación de la vulcanización es de 0,1 a 10 partes en peso en con respecto a 100 partes en peso de al menos un componente seleccionado del caucho no vulcanizado y la resina termoplástica.
7. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que la resina termoplástica comprende un agente auxiliar de vulcanización que comprende un compuesto que tiene al menos 2 átomos de hidrógeno en promedio por molécula, y dichos átomos de hidrógeno tienen cada uno un coeficiente de energía de interacción de orbitales S según la reivindicación 1 de no menos de 0,006.
8. Material compuesto según la reivindicación 7, en el que la cantidad del agente auxiliar de vulcanización es de 0,1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina termoplástica.
9. Procedimiento para producir un material compuesto de una pieza de resina unida a una pieza de caucho que comprende un caucho vulcanizado usando una combinación de una resina termoplástica según la reivindicación 1 con un caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales, que comprende moldear un elemento de moldeo de resina y un elemento de moldeo de caucho poniendo en contacto dichos elementos entre sí, y vulcanizar o reticular el elemento de moldeo de caucho,
- en el que dicho elemento de moldeo de resina es cualquiera de una composición de resina y una pieza de resina, comprendiendo cada uno la resina termoplástica, y
- siendo dicho elemento de moldeo de caucho cualquiera de una composición de caucho y un artículo premoldeado de caucho, comprendiendo cada uno al menos un caucho no vulcanizado y un agente de generación de radicales que es activo sobre una superficie que va a ponerse en contacto con dicho elemento de moldeo de resina.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el agente de activación de la vulcanización se incorpora en al menos un componente seleccionado del caucho no vulcanizado y la resina termoplástica.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la resina termoplástica comprende un agente auxiliar de vulcanización que tiene al menos 2 átomos de hidrógeno en promedio por molécula, teniendo dicho átomo de hidrógeno un coeficiente de energía de interacción de orbitales S según la reivindicación 1 de no menos de 0,006.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende moldear con calor el elemento de moldeo de resina y el elemento de moldeo de caucho interponiendo un agente de activación de la vulcanización sobre la superficie de contacto entre el elemento de moldeo de resina y el elemento de moldeo de caucho para producir un material compuesto que comprende la pieza de resina y la pieza de caucho unida a la pieza de resina.
13. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende moldear con calor el elemento de moldeo de resina y el elemento de moldeo de caucho interponiendo un agente de recubrimiento sobre la superficie de contacto entre el elemento de moldeo de resina y el elemento de moldeo de caucho, en el que el agente de recubrimiento comprende un agente de activación de la vulcanización y un agente auxiliar de vulcanización que tiene al menos 2 átomos de hidrógeno en promedio por molécula, teniendo cada uno de dichos átomos de hidrógeno el coeficiente de energía de interacción de orbitales S según la reivindicación 1 de no menos de 0,006.
14. Procedimiento para producir un material compuesto que comprende una pieza de resina que comprende una resina termoplástica según la reivindicación 1 y una pieza de caucho vulcanizado unida a la pieza de resina, que comprende moldear con calor la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado interponiendo un agente de activación de la vulcanización sobre la superficie de contacto entre la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado.
15. Procedimiento para producir un material compuesto que comprende una pieza de resina que comprende una resina termoplástica según la reivindicación 1 y una pieza de caucho vulcanizado unida a la pieza de resina, que comprende moldear con calor la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado interponiendo un agente de recubrimiento sobre la superficie de contacto entre la pieza de resina y la pieza de caucho vulcanizado,
- en el que el agente de recubrimiento comprende un agente de activación de la vulcanización y un agente

auxiliar de vulcanización que tiene al menos 2 átomos de hidrógeno en promedio por molécula, teniendo cada uno de dichos átomos de hidrógeno un coeficiente de energía de interacción de orbitales S según la reivindicación 1 de no menos de 0,006.

- 5 16. Procedimiento para producir un material compuesto que comprende una pieza de resina que comprende una resina termoplástica según la reivindicación 1 y una pieza de caucho que comprende un caucho vulcanizado mediante el uso de una combinación de la resina termoplástica y una composición de caucho no vulcanizado que comprende un agente de generación de radicales, que comprende tratar una superficie de la pieza de resina con un disolvente que puede disolver o hinchar la pieza de resina, y poner en contacto la superficie tratada con la composición de caucho no vulcanizado.