

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 530**

51 Int. Cl.:

**B32B 25/04** (2006.01)

**B32B 25/08** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2011 E 11720066 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2566691**

54 Título: **Material compuesto constituido a base de una masa de moldeo de poliamida y de un elastómero vulcanizado**

30 Prioridad:

**04.05.2010 DE 102010028541**

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

**22.06.2015**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**PAWLIK, ANDREAS y  
HÄGER, HARALD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 538 530 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 constituido a base de una masa de moldeo de poliamida y de un elastómero vulcanizado

- 5 El invento se refiere a una pieza de material compuesto, que está constituida a base de por lo menos una pieza no se puede conseguir ninguna adherencia suficientemente firme parcial, que a su vez está constituida a base de una masa de moldeo de poliamida, y de por lo menos una pieza parcial, que a su vez está constituida a base de un elastómero vulcanizado. Las piezas parciales individuales son unas piezas moldeadas macroscópicas, pero no p.ej. unas partículas dispersadas en una mezcla preparada de un material sintético y de un elastómero. Tales mezclas preparadas no son por lo tanto piezas de materiales compuestos de ningún tipo en el sentido del invento. Es un objeto del invento también un procedimiento para la producción de tales piezas de materiales compuestos.
- 10 Unas piezas de materiales compuestos, que están constituidas a base de unas piezas moldeadas termoplásticas rígidas así como de unas piezas moldeadas con elasticidad de caucho, son reunidos usualmente por pegamiento, atornillamiento, agarre mecánico o mediando utilización de un agente mediador de adherencia, puesto que no se puede conseguir ninguna adherencia suficientemente firme en los casos de la con mucho mayor parte de las combinaciones de un material termoplástico y de un elastómero.
- 15 En el documento de solicitud de patente europea EP 0142930 A2 se muestra una vía de cómo se pueden producir materiales compuestos a base de unas poliamidas y de unos elastómeros de EPDM. En este caso, al caucho como agente de vulcanización se le añade una mezcla del peróxido de dicumilo y de la N,N'-m-fenilen-dimaleimida. Las resistencias de adherencia que se obtienen son, sin embargo, demasiado pequeñas para muchos usos técnicos.
- 20 El documento de patente los EE.UU. US 5132182 describe el hecho de que unas poliamidas con un exceso de grupos extremos amino tienen una buena adherencia a unos cauchos de EPDM o NBR carboxilados. En el documento US 5484848 se expone otra solución, que consiste en el hecho de que la composición de cauchos contiene un silano insaturado. Los valores de la resistencia de adherencia que se consiguen son apreciables en ambos casos; pero los procedimientos, sin embargo, adolecen de algunas desventajas. Así, en el caso de una concentración más alta de grupos reactivos en la composición de cauchos puede aparecer una indeseada adherencia al molde metálico que usualmente se utiliza al realizar la vulcanización.
- 25 En el documento de solicitud de patente japonesa JP 2004035729 se describe la utilización del trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) como un componente mediador de adherencia en unas poliamidas alifáticas para la unión con un caucho de EPDM que es reticulable con peróxidos. Resultan desventajosos en el caso del TMPTMA su capacidad de migración y su carácter de poner en peligro a las aguas.
- 30 Partiendo de este estado de la técnica, se estableció la misión de poner a disposición un procedimiento para la producción de un material compuesto sólido que está constituido a base de una pieza, que a su vez está constituida a base de una masa de moldeo de poliamida, y de una pieza, que a su vez está constituida a base de un elastómero vulcanizado, que supere las desventajas mencionadas. En particular, se deberían poder emplear también unos usuales tipos comerciales de poliamidas, que en la mayor parte de los casos poseen un exceso de grupos extremos
- 35 carboxilo.
- De modo sorprendente, se encontró que el problema planteado por esta misión se resuelve cuando la masa de moldeo de poliamida contiene unos copolímeros de injerto ramificados en alto grado, que se componen a base de una parte de poliamina y unas cadenas injertadas de poliamidas.
- 40 Es objeto del invento por consiguiente una pieza de material compuesto que está constituido a base de por lo menos una pieza parcial, que a su vez está constituida a base de una masa de moldeo de poliamida, y de por lo menos una pieza parcial, que a su vez está constituida a base de un elastómero vulcanizado, estando constituida la masa de moldeo de poliamida en por lo menos un 40 % en peso, de manera preferida en por lo menos un 50 % en peso, de manera especialmente preferida en por lo menos un 60 % en peso y de manera particularmente preferida en por lo menos un 70% en peso, a base de la mezcla de los siguientes componentes:
- 45 a) de 60 a 99 partes en peso, de manera preferida de 65 a 98 partes en peso y de manera especialmente preferida de 70 a 97 partes en peso de una poliamida, así como
- b) de 1 a 40 partes en peso, de manera preferida de 2 a 35 partes en peso y de manera especialmente preferida de 3 a 30 partes en peso de un copolímero de injerto, que se ha producido mediando utilización de los siguientes monómeros:
- 50 α) de 0,5 a 25 % en peso, de manera preferida de 1 a 20 % en peso y de manera especialmente preferida de 2 a 16 % en peso, referido al copolímero de injerto, de una poliamina con por lo menos 4, de manera preferida por lo menos 8 y de manera especialmente preferida por lo menos 11 átomos de nitrógeno, así como

- β) de 75 a 99,5 % en peso, de manera preferida de 80 a 99 % en peso en peso y de manera especialmente preferida de 84 a 98 % en peso, referido al copolímero de injerto, de unos monómeros formadores de poliamidas, que se seleccionan entre unas lactamas, unos ácidos ω-aminocarboxílicos y/o unas combinaciones equimolares de una diamina y un ácido dicarboxílico,

5 siendo de 100 la suma de las partes en peso de a) y b).

La poliamida se puede preparar a partir de una combinación de una diamina y un ácido dicarboxílico, a partir de un ácido ω-aminocarboxílico o a partir de la correspondiente lactama. Fundamentalmente se puede utilizar cualquier poliamida, por ejemplo unas PA6, PA66, PA610, PA88, PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 y PA12. La preparación de las poliamidas es un estado de la técnica. Evidentemente, se pueden emplear también unas copoliamidas que se basen en aquellas.

La poliamida puede ser también una poli(éter-amida). Las poli(éter-amidas) son conocidas en principio p.ej. a partir del documento de divulgación de la solicitud de patente alemana DE-OS 30 06 961. Ellas contienen como un comonomero una poli(éter-diamina). Unas apropiadas poli(éter-diaminas) son accesibles por medio de una conversión de los correspondientes poli(éter-dioles) mediante una aminación en condiciones reductoras o un acoplamiento al acrilonitrilo con una subsiguiente hidrogenación (véanse p.ej. los documentos de solicitudes de patentes europea EP-A-0 434 244 y EP-A-0 296 852). Ellas poseen por regla general una masa molecular media numérica de 230 a 4.000; su proporción de poli(éter amida) es de manera preferida de 5 a 50 % en peso.

Unas poli(éter-diaminas) disponibles comercialmente, que parten del propilenglicol, son obtenibles como los tipos JEFFAMIN<sup>®</sup> D de la entidad Huntsman. Fundamentalmente, son también bien apropiadas unas poli(éterdiaminas) que parten del 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol, o unas poli(éter-diaminas) que están constituidas de una modo mixto, por ejemplo con una distribución estadística o por bloques de las unidades que proceden de los dioles.

Asimismo se pueden utilizar unas mezclas de diferentes poliamidas, estando presupuesta una suficiente compatibilidad entre ellas. Unas combinaciones de poliamidas compatibles son conocidas por un experto en la especialidad; por ejemplo se han de exponer en el presente caso las combinaciones de una PA6 y una PA66, de una PA12 y una PA1012, de una PA12 y una PA1212, de una PA612 y una PA12, de una PA613 y una PA12, de una PA1014 y una PA12 y de una PA610 y una PA12 así como unas correspondientes combinaciones con una PA11. En caso de duda, unas combinaciones compatibles se pueden determinar mediante unos ensayos rutinarios.

En una posible forma de realización, se utiliza una mezcla que está constituida a base de 30 a 99 % en peso, de manera preferida de 40 a 98 % en peso y de manera especialmente preferida de 50 a 96 % en peso de una poliamida en su sentido más estrecho, así como a base de 1 a 70 % en peso, de manera preferida de 2 a 60 % en peso y de manera especialmente preferida de 4 a 50 % en peso de una poli(éter-amida).

En lugar de unas poliamidas alifáticas, se puede utilizar de manera ventajosa también una poliamida parcialmente aromática, cuya porción de ácido dicarboxílico procede en un 5 a 100 % en moles de un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 22 átomos de C y que, de manera preferida, posee un punto de fusión de cristalitas  $T_m$  según la norma ISO 11357-3 de por lo menos 250 °C, de manera especialmente preferida por lo menos 260 °C y de manera particularmente preferida por lo menos 270 °C. Tales poliamidas se designan usualmente como unas PPA. Ellas se pueden preparar a partir de una combinación de una diamina y de un ácido dicarboxílico, eventualmente mediando la adición de un ácido ω-aminocarboxílico o de la correspondiente lactama. Unos tipos apropiados son por ejemplo unas PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (la abreviatura MPMD representa a la 2-metil-pentametildiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T así como unos copolicondensados de estos últimos tipos con una diamina alifática y con un ácido dicarboxílico alifático o con un ácido ω-carboxílico o respectivamente con una lactama. La poliamida parcialmente aromática se puede emplear también como una mezcla preparada con otra poliamida, por ejemplo alifática, por ejemplo con una PA6, PA66, PA11 o PA12.

Otra clase apropiada de poliamidas la constituyen unas poliamidas transparentes; éstas son amorfas en la mayor parte de los casos pero también pueden ser microcristalinas. Ellas se pueden emplear o bien por si solas o en mezcla con unas poliamidas alifáticas y/o parcialmente aromáticas tales como una PA6, PA66, PA11 o PA12. Para la consecución de una buena adherencia, no importa la magnitud de la transparencia; es decisivo en el presente caso el hecho de que el punto de transición vítrea  $T_g$ , medido según la norma ISO 11357-3, sea por lo menos de 110 °C, de manera preferida por lo menos de 120 °C, de manera especialmente preferida por lo menos de 130 °C y de manera más especialmente preferida por lo menos de 140 °C. Unas apropiadas poliamidas transparentes son por ejemplo:

- La poliamida que se forma a partir del ácido 1,12-dodecanodioico y del 4,4'-diamino-diciclohexilmetano (PA PACM12), en particular partiendo de un 4,4'-diamino-diciclohexilmetano que contiene una proporción de 35 a 65 % del isómero trans, trans;
- la poliamida que se forma a partir del ácido tereftálico y/o del ácido isoftálico y de la mezcla de isómeros que

- está constituida a base de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina,
- la poliamida que se forma a partir del ácido isoftálico y de la 1,6-hexametilen-diamina,
  - la copoliamida que se forma a partir de una mezcla del ácido tereftálico y del ácido isoftálico y de la 1,6-hexametilen-diamina, eventualmente en mezcla con el 4,4'-diamino-diciclohexilmetano,
  - 5 - la copoliamida que se forma a partir del ácido tereftálico y/o del ácido isoftálico, del 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y de la lauro lactama o la caprolactama,
  - la (co)poliamida que se forma a partir del ácido 1,12-dodecanodioico o del ácido sebáico, del 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y eventualmente de la lauro lactama o la caprolactama,
  - la copoliamida que se forma a partir del ácido isoftálico, del 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y
  - 10 - de la lauro lactama o la caprolactama,
  - la poliamida que se forma a partir del ácido 1,12-dodecanodioico y del 4,4'-diamino-diciclohexilmetano (con una baja proporción del isómero trans, trans),
  - la copoliamida que se forma a partir del ácido tereftálico y/o del ácido isoftálico así como de un homólogo del bis(4-amino-ciclohexil)metano que está sustituido con alquilo, eventualmente en mezcla con
  - 15 - la hexametilendiamina,
  - la copoliamida que se forma a partir del bis(4-amino-3-metil-5-etil-ciclohexil)metano, eventualmente en común con otra diamina, así como del ácido isoftálico, eventualmente en común con otro ácido dicarboxílico,
  - la copoliamida que se forma a partir de una mezcla de la m-xililendiamina y de otra diamina, p.ej. la hexametilendiamina, así como del ácido isoftálico, eventualmente en común con
  - 20 - otro ácido dicarboxílico, tal como p.ej. el ácido tereftálico y/o el ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico,
  - la copoliamida que se forma a partir de una mezcla del bis-(4-amino-ciclohexil)metano y del bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)metano así como de unos ácidos dicarboxílicos alifáticos con 8 a 14 átomos de C, así como
  - unas poliamidas o copoliamidas que se forman a partir de una mezcla que contiene
  - 25 - el ácido 1,14-tetradecanodioico así como una diamina aromática, arilalifática o cicloalifática.

Estos ejemplos se pueden hacer variar de una manera amplísima por admisión de otros componentes (p.ej. la caprolactama, la lauro lactama o unas combinaciones de una diamina y de un ácido dicarboxílico) o mediante el reemplazo parcial o completo de ciertos componentes de partida por otros componentes distintos.

30 En el caso del copolímero de injerto, la concentración de grupos amino está situada de manera preferida en el intervalo de 100 a 2.500 mmol/kg.

Como una poliamina se pueden utilizar por ejemplo las siguientes clases de sustancias:

- Unas polivinilaminas (véase Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 6, página 4921, editorial Georg Thieme Stuttgart 1992);
- 35 - Unas poliaminas, que se preparan a partir de unas policetonas alternantes (véase el documento DE-OS 196 54 058);
- unos dendrímeros tales como por ejemplo el  $((\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}((\text{CH}_2)_2\text{-N}((\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2)_2)_2$  (véase el documento de solicitud de patente alemana DE-A-196 54 179) o la tris(2-amino-etil)amina,
- 40 - la N,N-bis(2-amino-etil)-N',N'-bis[2-[bis(2-amino-etil)amino]-etil]-1,2-etano-diamina, la 3,15-bis(2-amino-etil)-6,12-bis[2-[bis(2-amino-etil)amino]etil]-9-[2-[bis(2-amino-etil)amino]-etil]-amino]-etil]-3,6,9,12,15-pentaazaheptadecano-1,17-diamina (véase la referencia de J. M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 - 1004);
- 45 - unas polietileniminas lineales, que se pueden preparar mediante una polimerización de 4,5-dihidro-1,3-oxazoles y una subsiguiente hidrólisis (véase la referencia de Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], tomo E20, páginas 1482 - 1487, Georg Thieme Stuttgart, 1987);
- unas polietileniminas ramificadas, que son obtenibles mediante una polimerización de aziridinas (véase la referencia de Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482 - 1487, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1987) y que poseen por regla general la siguiente distribución de grupos amino:
- 50 - de 25 a 46 % de grupos amino primarios,  
de 30 a 45 % de grupos amino secundarios y  
de 16 a 40 % de grupos amino terciarios.

La poliamina posee en el caso preferido un peso molecular medio numérico  $M_n$  de como máximo 20.000 g/mol, de manera especialmente preferida de como máximo 10.000 g/mol y de manera particularmente preferida de como máximo 5.000 g/mol.

5 Las lactamas o respectivamente los ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos, que se emplean como monómeros formadores de poliamidas, contienen de 4 a 19 y en particular de 6 a 12 átomos de carbono. De manera especialmente preferida se emplean la  $\epsilon$ -caprolactama, el ácido  $\epsilon$ -aminocaproico, la caprilactama, el ácido  $\omega$ -aminocaprílico, la laurilactama, el ácido  $\omega$ -aminododecanoico y/o el ácido  $\omega$ -aminoundecanoico.

10 Unas combinaciones de una diamina y un ácido carboxílico son, por ejemplo, las de la hexametildiamina y del ácido adípico, de la hexametildiamina y del ácido dodecanodioico, de la octametildiamina y del ácido sebácico, de la decametildiamina y del ácido sebácico, de la decametildiamina y del ácido dodecanodioico, de la dodecametildiamina y del ácido dodecanodioico y de la dodecametildiamina y del ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. Junto a éstas, se pueden emplear sin embargo todas las otras combinaciones tales como

15 las de la decametildiamina, del ácido dodecanodioico y del ácido tereftálico, de la hexametildiamina, del ácido adípico y del ácido tereftálico, de la hexametildiamina, del ácido adípico y de la caprolactama, de la decametildiamina, del ácido dodecanodioico y del ácido  $\omega$ -aminoundecanoico, de la decametildiamina, del ácido dodecanodioico y de la laurilactama,

20 de la decametildiamina, del ácido tereftálico y de la laurilactama o de la dodecametildiamina, del ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico y de la laurilactama.

Es deseable que el copolímero de injerto posea una proporción sustancial de grupos amino. De manera preferida la concentración de grupos amino del copolímero de injerto está situada en el intervalo de 150 a 1.500 mmol/kg, de manera especialmente preferida en el intervalo de 250 a 1.300 mmol/kg y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 300 a 1.100 mmol/kg. Por el concepto de grupos amino se entienden, en el presente caso y en lo sucesivo, no solamente unos grupos amino extremos sino también unas funciones amino secundarias o respectivamente terciarias de la poliamina que eventualmente también están presentes.

25

La preparación de estos copolímeros de injerto se describe con mayor detalle en el documento EP-A-1 065 048.

30 Unas masas de moldeo de poliamidas en el sentido de este invento son unas formulaciones de poliamidas que se llevaron a cabo para el mejoramiento de las propiedades de elaboración o para la modificación de las propiedades de uso. Ellas pueden contener por ejemplo los siguientes aditivos:

- a) otros copolímeros tales como por ejemplo unos agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, unos ABS o unos poli(fenilén-ésteres). En este caso hay que prestar atención a que no tenga lugar ninguna inversión de fases, de que por lo tanto la matriz de la composición se forme a partir de una poliamida o de que se presente por lo menos una red interpenetrante. Por un experto en la especialidad es conocido el hecho de que la morfología de las fases depende en primer término de las proporciones en volumen de los polímeros individuales, así como de las viscosidades de las masas fundidas. Cuando el otro polímero posee una viscosidad de masa fundida que es manifiestamente más alta que la de la poliamida, la poliamida forma la matriz también cuando se presenta en una proporción de menos que 50 por ciento en volumen del material termoplástico, por ejemplo en aproximadamente 40 por ciento en volumen. Esto es relevante en particular en el caso de unas mezclas preparadas con unos poli(fenilén-ésteres).
  - b) unos materiales de refuerzo de forma fibrosa tales como por ejemplo unas fibras de vidrio con una sección circular o aplanada, unas fibras de carbono, unas fibras de aramida, unas fibras constituidas a base de un acero inoxidable o unos monocristales (whisker) de titanato de potasio;
  - c) unos materiales de carga tales como por ejemplo los de talco, mica, silicatos, cuarzo, dióxido de zirconio, óxido de aluminio, óxidos de hierro, sulfuro de zinc, grafito, disulfuro de molibdeno, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, greda, cal, feldespato, sulfato de bario, negro de carbono conductor de la electricidad, fibrillas de grafito, bolas de vidrio macizas, bolas de vidrio huecas o vidrio molido;
  - d) unos agentes plastificantes tales como p.ej. unos ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con 2 a 20 átomos de C en el componente alcohólico o unas amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente amínico, de manera preferida unas amidas del ácido bencenosulfónico;
  - e) unos pigmentos y/o colorantes tales como un negro de carbono, un óxido de hierro, el sulfuro de zinc, el azul ultramarino, la nigrosina, unos pigmentos de brillo nacarado o unas escamillas metálicas;
- 55

- 5 f) unos agentes ignifugantes tales como por ejemplo el trióxido de antimonio, el hexabromociclododecano, el tetrabromobisfenol, unos boratos, el fósforo rojo, el hidróxido de magnesio, el hidróxido de aluminio, el cianurato de melanina y sus productos de condensación tales como melam, melem, melon, unos compuestos de melanina tales como el piro- y un polifosfato de melanina, un polifosfato de amonio así como unos compuestos orgánicos de fósforo o respectivamente sus sales. tales como por ejemplo el fosfato de resorcinol y difenilo, unos ésteres de ácidos fosfónicos o unos fosfinatos metálicos;
- 10 g) unos agentes auxiliares de la elaboración tales como por ejemplo unas parafinas, unos alcoholes grasos, unas amidas de ácidos grasos, unas ceras parafínicas, unos montanatos o unos polisiloxanos así como
- h) unos agentes estabilizadores tales como p.ej. unas sales de cobre, unas sales de molibdeno, unos compuestos complejos con cobre, unos fosfitos, unos fenoles impedidos estéricamente, unas aminas secundarias, unos agentes absorbentes de los rayos UV o unos agentes estabilizadores del tipo HALS.

15 Como un elastómero, se pueden emplear por ejemplo los tipos de EPDM, EPM, ACM, caucho fluorado, NBR, H-NBR o AEM, individualmente o en combinación. Los elastómeros se emplean en forma de una composición de cauchos que contiene, por ejemplo, unos agentes de vulcanización, unos agentes activadores de la vulcanización, unos aceites y/o unos materiales de carga.

20 Un caucho de EPDM se prepara de una manera conocida mediante una polimerización de una mezcla del eteno y del propeno así como de un dieno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, tal como p.ej. el cloruro de dietil-aluminio. Por regla general, se polimeriza una mezcla que está constituida a base de más de 25 % en peso del eteno, más de 25 % en peso del propeno y de 1 a 10 % en peso, de manera preferida de 1 a 3 % en peso de un dieno no conjugado tal como el biciclo(2.2.1)-heptadieno, el 1,5-hexadieno, el 1,4-diciclopentadieno y en particular el 5-etiliden-norborneno. Un caucho de EPM se prepara de una manera correspondiente pero sin ningún dieno.

25 Los cauchos de ACM (cauchos acrílicos) son unos copolímeros o respectivamente terpolímeros que están constituidos a base de unos ésteres del ácido acrílico (p.ej. el acrilato de etilo y otros acrilatos) y de 1-5 % de unos comonomeros reactivos. La preparación se efectúa mediante una polimerización en emulsión o suspensión. Unos típicos componentes de reticulación son el 2-cloro-etil-vinil-éter, el acetato de clorovinilo, la N-metilol-acrilamida o el metacrilato de glicidilo. La reticulación puede efectuarse por ejemplo a través de unas diaminas.

30 Unos apropiados cauchos fluorados se describen por ejemplo en la referencia de K. Nagdi, Gummi-Werkstoffe [Materiales técnicos de caucho vulcanizado], páginas 254 y siguientes, editorial Vogel, Würzburg 1981 así como en el manual The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª edición, páginas 211 y siguientes, Vanderbilt Company Inc., de Norwalk, Conn. 1990. A modo de ejemplo se han de mencionar unos copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropeno, unos terpolímeros de fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno y tetrafluoroeteno o

35 unos terpolímeros de fluoruro de vinilideno, tetrafluoropropeno y perfluorometil-vinil-éter.

Unos apropiados cauchos fluorados se preparan por ejemplo por la entidad DuPont bajo la denominación de Viton, por la entidad 3M bajo el nombre comercial Fluorel, por la entidad Montefluos bajo la denominación de Tecnoflon y por la entidad Daikin Kogyo Co., de Japón bajo la denominación Dai-el. La elección del tipo de caucho se orienta hacia las deseadas propiedades de los materiales vulcanizados.

40 Las composiciones de cauchos fluorados pueden contener, junto al caucho, un número limitado de materiales aditivos tales como por ejemplo unos materiales de carga, unos pigmentos cromáticos, unos agentes auxiliares de la elaboración, unos agentes de deslizamiento o unos óxidos metálicos como agentes captadores de ácidos. Ellas contienen, además de esto, un agente de vulcanización.

45 Como un material de carga se pueden emplear diferentes negros de carbono y materiales de carga minerales. Como agentes auxiliares de la elaboración y agentes plastificantes se puede utilizar, entre otros, un caucho fluorado líquido. Como agentes de deslizamiento se adecuan, entre otros, una cera de carnauba y un polietileno de bajo peso molecular. Por regla general, a todas las mezclas de cauchos fluorados se les añaden unos óxidos metálicos tales como p.ej. el óxido de magnesio. Éstos conducen a un alto grado de reticulación y actúan al mismo tiempo como agentes captadores para el fluoruro de hidrógeno, que se forma durante la vulcanización.

50 Unos agentes de reticulación, que son apropiados para las mezclas de cauchos fluorados, se basan, entre otros, en unos bisfenoles y unos compuestos de fosfonio. Éstos, con frecuencia, ya están contenidos en el polímero de base.

Unos tipos de cauchos fluorados, que no contienen ningún agente de reticulación, se reticulan por regla general con unos compuestos diamínicos, tales como p.ej. el carbonato de hexametildiamina, o con unos peróxidos orgánicos en presencia de p.ej. el isocianurato de trialilo.

En lo que se refiere a unos apropiados materiales aditivos y agentes de reticulación se recomienda seguir las instrucciones de los fabricantes de cauchos fluorados, p.ej. en los respectivos folletos de productos. El invento no está restringido a unos determinados agentes de reticulación.

5 Un caucho nitrílico (NBR) se obtiene mediante una copolimerización del acrilonitrilo y del butadieno en unas relaciones másicas de desde aproximadamente 51 : 48 hasta 82 : 18. Su preparación se efectúa de manera prácticamente exclusiva en una emulsión acuosa. Las emulsiones resultantes en este caso son elaboradas para el empleo en el marco de este invento con el fin de producir un caucho sólido. El H-NBR es un caucho nitrílico hidrogenado.

10 Los cauchos de AEM (o respectivamente de EACM) son unos copolímeros de etileno, de un acrilato (p.ej. el acrilato de metilo) y de un tercer monómero que contiene grupos carboxilo, a través del cual se desarrolla por ejemplo una reticulación amínica (véase el documento US 3883472). Tales elastómeros, que son muy similares al de ACM, se distinguen sin embargo por unas mejores resistencia mecánica y estabilidad frente al calor junto con una peor estabilidad frente a los aceites minerales, fueron puestos a la venta en 1975 por primera vez por la entidad DuPont bajo el nombre de marca VAMAC. La reticulación se efectúa con unos compuestos peroxidicos o amínicos.

15 Los cauchos pueden presentarse en una forma no funcionalizada. En casos individuales, la adherencia del material compuesto se puede mejorar aún más cuando el caucho está funcionalizado, por ejemplo mediante la incorporación de grupos carboxilo o de anhídrido de ácido.

Las piezas de materiales compuestos se pueden producir en una sola etapa o en dos etapas.

20 En el caso del proceso en dos etapas, se produce en primer lugar la pieza moldeada rígida, por ejemplo mediante moldeo por inyección, extrusión, repujado o prensado, y en una segunda etapa se carga con la composición de cauchos que eventualmente se ha formado previamente y se somete a las condiciones de vulcanización del caucho. El proceso de carga de la pieza moldeada rígida con el caucho puede realizarse mediante prensado, repujado, moldeo por inyección o extrusión.

25 En el caso del proceso del moldeo por inyección en dos etapas, se procede de una manera similar a como en el caso de la producción en dos etapas de piezas moldeadas por inyección de dos colores. Como pieza de intercalamiento se utiliza una pieza moldeada de los mencionados materiales duros. Los cilindros y los husillos de la máquina de moldeo por inyección se estructuran de una manera conocida para la elaboración de cauchos y la herramienta es calentable hasta la temperatura de vulcanización. Cuando se utilizan unos agentes auxiliares de desmoldeo externos hay que tener cuidado de que ellos no lleguen a la capa límite de los materiales, puesto que  
30 ellos pueden perjudicar a la adherencia del material compuesto.

Las condiciones óptimas de vulcanización dependen de la mezcla de cauchos que se haya escogido, en particular de su sistema de vulcanización, y de la estructura de la pieza moldeada. En tal caso, uno se puede apoyar en los conocidos valores empíricos.

35 Unas apropiadas temperaturas másicas de la mezcla de cauchos en el cilindro están situadas por lo general en el intervalo de 40 a 80 °C, de manera preferida en el de 60 a 70 °C. Ellas, sin embargo, en un caso individual, pueden ser también más altas.

40 Las apropiadas temperaturas de las herramientas se orientan hacia las temperaturas de reblandecimiento de las piezas de intercalamiento. Ellas están situadas, por lo general, en el intervalo de 140 a 200 °C. Cuando los intervalos de reblandecimiento de las piezas de intercalamiento lo permiten, se escogen unas temperaturas que están situadas en el intervalo superior, p.ej. entre 170 y 190 °C. Los períodos de tiempo de vulcanización, además de hacia la mezcla de cauchos, se orientan hacia las temperaturas de vulcanización y hacia la geometría de las piezas. Ellos están situados por lo general entre 30 s (segundos) y 15 min (minutos); unas temperaturas más bajas y unas piezas más gruesas de caucho exigen unos períodos de tiempo más largos.

45 Al cargar y vulcanizar de acuerdo con el procedimiento de extrusión en dos etapas, p.ej. un perfil producido en la primera etapa, que está constituido a base de una masa de moldeo de poliamida, p.ej. un tubo, se envuelve con la masa de caucho y eventualmente se vulcaniza bajo presión. De una manera correspondiente se procede con unas planchas que están constituidas a base de unas masas de moldeo de poliamidas.

50 En el caso del procedimiento de moldeo por inyección en una sola etapa, se trabaja de una manera análoga a la del procedimiento de moldeo por inyección en dos colores en una sola etapa. En este caso, una máquina de moldeo por inyección es equipada para la elaboración de materiales termoplásticos y la otra para la elaboración de cauchos. La herramienta o respectivamente la cavidad para la masa de caucho es calentada hasta la temperatura de vulcanización previamente establecida, que debería estar situada por debajo de la temperatura de solidificación de la masa de moldeo de poliamida.

5 Unas finalidades de uso para las piezas constructivas conformes al invento formadas a partir de las masas de moldeo de poliamidas, por un lado, y las composiciones de caucho mencionadas, por otro lado, son p.ej. las de juntas de estanqueidad, alojamientos para motores, bombas y herramientas que funcionan con electricidad, rodillos, cubiertas de neumático, acoplamientos, amortiguadores de tope, cintas transportadoras así como piezas constructivas que amortiguan el ruido y las oscilaciones.

El invento es explicado seguidamente a modo de ejemplo.

Preparación de un apropiado copolímero de injerto:

10 4,75 kg de la lauro lactama se fundieron a 180 hasta 210 °C en un recipiente con sistema de calentamiento y se transfirieron a un recipiente de policondensación resistente a la presión. Luego se añadieron 250 ml de agua y 57 ppm del ácido hipofosforoso. El desdoblamiento de la lauro lactama se llevó a cabo a 280 °C bajo la presión propia que se ajustaba. A continuación, se descomprimió en el transcurso de 3 h (horas) hasta una presión del vapor del agua residual de 3 bares y se añadieron 250 g de una polietilenimina (Lupasol G 100, polietilenimina de la entidad BASF AG, de Ludwigshafen). Después de esto, se descomprimió a la presión normal y se policondensó durante 2 h a 250 °C conduciendo nitrógeno por encima. La masa fundida transparente se extrajo en forma de un  
15 cordón a través de una bomba para masas fundidas, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló. Las propiedades del polímero resultante son:

20 Temperatura de fusión  $T_m$ : 170 °C,  
Concentración de grupos amino: 879 mmol/kg,  
Concentración de grupos extremos carboxilo < 10 mmol/kg.

Poliamida empleada (PA): Una copoliamida que está constituida a base de 32,5 % en moles del ácido tereftálico, 12,5 % en moles del ácido isoftálico, 5 % en moles del ácido adípico y 50 % en moles de la hexametildiamina.

Composición de caucho:

BUNA <sup>®</sup> EP G6170 (EPDM)	92,50 phr
VESTENAMER <sup>®</sup> 8012 (polioctenámico)	7,50 phr
Durex 0 (negro de carbono)	100,00 phr
Sunpar 150 (aceite parafínico)	30,00 phr
ZnO RS (óxido de zinc)	5,00 phr
3-Metacriloxi-propil-trimetoxisilano	2,00 phr
Cianurato de trialilo	1,50 phr
Vulkanox HS (agente protector contra el envejecimiento)	2,00 phr
Perkadox 14/40 (agente de vulcanización)	7,50 phr
<hr/> Total	<hr/> 248,00 phr

Producción y ensayo de materiales compuestos de un material sintético y un caucho:

25 En los Ejemplos 1 y 2, se incorporaron en la masa fundida de la poliamida el copolímero de injerto así como, en el Ejemplo 2 y en el Ejemplo comparativo 2, las fibras de vidrio, a través de una amasadora de doble husillo. A partir de las masas de moldeo se moldearon por inyección unas planchas que tenían las dimensiones de 100 mm x 100 mm x 4 mm. Unas correspondientes planchas se prensaron a partir de la composición de cauchos.

30 Unas planchas de las masas de moldeo de poliamida se prensaron a continuación junto con unas planchas de la composición de cauchos a una presión de la estampa de 200 bares durante 15 min a 180 °C con ayuda de un aparato Schwabenthan Polystat 200T. Después de esto se determinó la adherencia del material compuesto mediante un ensayo de peladura. Los resultados se reproducen en la Tabla 1. Se reconoce que, en el caso de los Ejemplos 1 y 2 conformes al invento, se ha mejorado esencialmente la adherencia del material compuesto.

## ES 2 538 530 T3

Tabla 1: Resultados de los ensayos

<b>Ejemplos</b>	<b>VB1<sup>b)</sup></b>	<b>1</b>	<b>VB2<sup>b)</sup></b>	<b>2</b>
PA [partes en peso]	100	80	70	55
Copolímero de injerto [partes en peso]	-	20	-	15
Fibras de vidrio [partes en peso] <sup>a)</sup>	-	-	30	30
Resistencia a la separación [N/mm]	1,5	10,5	1,5	14,4

<sup>a)</sup> ChopVantage HP 3610 (de PPG)

<sup>b)</sup> Ejemplos comparativos

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Pieza de material compuesto que está constituida a base de por lo menos una pieza parcial, que a su vez está constituida a base de una masa de moldeo de poliamida, y de por lo menos una pieza parcial, que a su vez está constituida a base de un elastómero vulcanizado, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida se compone en por lo menos un 40 % en peso a base de la mezcla de los siguientes componentes:
- 10 a) de 60 a 99 partes en peso de una poliamida así como  
 b) de 1 a 40 partes en peso de un copolímero de injerto, que se ha producido mediando utilización de los siguientes monómeros:  
 α) de 0,5 a 25 % en peso, referido al copolímero de injerto, de una poliamida con por lo menos 4 átomos de nitrógeno, así como  
 β) de 75 a 99,5 % en peso, referido al copolímero de injerto, de unos monómeros formadores de poliamidas, que se seleccionan entre unas lactamas, unos ácidos ω-aminocarboxílicos y/o unas combinaciones equimolares de una diamina y un ácido dicarboxílico,
- siendo de 100 la suma de las partes en peso de a) y b).
- 15 2. Pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene una poliamida alifática.
3. Pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene una poliamida parcialmente aromática, cuya proporción de ácido dicarboxílico procede en un 5 a 100 % en moles de un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 22 átomos de C.
- 20 4. Pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que la amida parcialmente aromática posee un punto de fusión de cristalitas  $T_m$  de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de por lo menos 250° C.
5. Pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene una poliamida transparente.
- 25 6. Pieza de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada por que el punto de transición vítrea  $T_g$  de la poliamida transparente de acuerdo con la norma ISO 11357-3 es por lo menos de 110 °C.
7. Pieza de material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que la poliamina es una polietilenimina ramificada, que es obtenible mediante una polimerización de aziridinas.
8. Pieza de material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que el elastómero es un EPDM, un EPM, un ACM, un caucho fluorado, un NBR, un H-NBR y/o un AEM.
- 30 9. Pieza de material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el elastómero vulcanizado se obtiene mediante vulcanización de una composición de caucho que, junto al elastómero, contiene unos materiales aditivos, que se escogen entre el conjunto de los agentes de vulcanización, los agentes activadores de la vulcanización, los aceites y los materiales de carga.
- 35 10. Procedimiento para la producción de una pieza de material compuesto de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque una composición de caucho se vulcaniza en contacto con la masa de moldeo de poliamida.