

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 537**

51 Int. Cl.:

B32B 25/08 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2013 PCT/FR2013/050506**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO2014140433**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2013 E 13716340 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2969557**

54 Título: **Material compuesto plástico - elastómero, pieza antivibratoria que lo incorpora y procedimiento de fabricación de este material compuesto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2017

73 Titular/es:
**HUTCHINSON (100.0%)
2, Rue Balzac
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**FROMONT, YANN y
LE ROSSIGNOL, BENOÎT**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 620 537 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

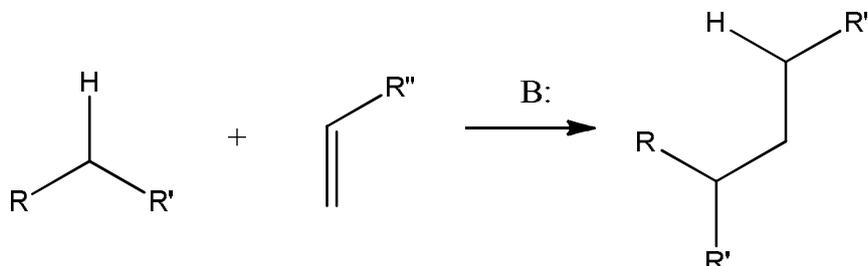
Material compuesto plástico – elastómero, pieza antivibratoria que lo incorpora y procedimiento de fabricación de este material compuesto

- 5 La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende una parte elastomérica y una parte plástica solidaria de esa parte elastomérica, a una pieza antivibratoria que incorpora este material compuesto y a un procedimiento de fabricación de este último. La invención se refiere, en particular, a piezas antivibratorias, tales como las de soportes de motores o de articulaciones elásticas, a título no restrictivo, que son utilizables en todos los campos de aplicación, como por ejemplo en vehículos a motor terrestres (por ejemplo, automóviles, vehículos pesados, en especial), ferroviarios, aéreos, espaciales y, asimismo, en la industria.
- 10 Generalmente, las piezas antivibratorias tienen una parte de caucho vulcanizado que se pega mediante adhesión (es decir, mediante uno o varios adhesivos) a una estructura metálica o plástica. Por razones de aligeramiento de esas piezas, cada vez más se desarrollan piezas de estructura plástica. Habitualmente, los adhesivos utilizados se disuelven en un disolvente, se pulverizan sobre la estructura plástica y luego se secan. La adhesión entre el caucho y la estructura se realiza así por una reacción química que tiene lugar durante la vulcanización del caucho, por una
- 15 parte, entre el caucho y el adhesivo y, por otra parte, entre el adhesivo y el plástico.
- Típicamente, estos materiales compuestos se someten a tensiones muy importantes cuando están en uso, en especial en flexión, y deben satisfacer a un gran número de criterios técnicos tales como la resistencia a la fluencia, al agua, a la temperatura y a la tracción – compresión, siendo preciso que estos rendimientos se mantengan a un nivel muy alto tanto tiempo como sea posible. Ahora bien, se sabe que la interfaz adhesiva entre las partes
- 20 elastomérica y plástica desempeña un papel principal en la perennidad de estos rendimientos.
- Si bien la interfaz adhesiva obtenida entre plástico y caucho es en general satisfactoria para el material compuesto, no obstante estos adhesivos son costosos, contaminantes (a causa de los disolventes utilizados que conducen con frecuencia a la liberación de compuestos orgánicos volátiles o COV) y presentan el inconveniente de imponer un proceso de montaje en varias operaciones, entre ellos el depósito del o de los adhesivos sobre el plástico,
- 25 generando un coste de fabricación relativamente alto para este material compuesto.
- Recientemente, se ha investigado prescindir de adhesivo para la obtención de la interfaz sin embargo adherente entre el plástico y el caucho de una pieza compuesta antivibratoria, tal como se describe en el documento US-B2- 7 175 916 que enseña como solidarizar mediante reticulación con una prensa una parte de caucho con una poliamida con ayuda de un sistema de reticulación desprovisto de azufre que comprende un peróxido orgánico.
- 30 Un inconveniente importante de los materiales compuestos obtenidos en ese documento reside, en especial, en la limitación a una reticulación con peróxido de los elastómeros escogidos, dado que los peróxidos no son los agentes de reticulación mejor adaptados para reticular ciertos elastómeros diénicos fuertemente insaturados y hacer que se adhieran de manera satisfactoria a un material plástico, al contrario que los sistemas de reticulación a base de azufre.
- 35 Un objeto de la presente invención es proponer un material compuesto que comprende una parte elastomérica constituida por una composición de caucho vulcanizado (es decir, reticulado al menos con azufre) a base de al menos un elastómero diénico, y por una parte plástica que es a base de al menos una poliamida y que es solidaria por co-vulcanización de la parte elastomérica en una interfaz adherente plástico – elastómero desprovista de adhesivo, material compuesto que supera los inconvenientes citados previamente.
- 40 Por “parte elastomérica” y “parte plástica” se entienden, en la presente descripción tales partes, que pueden ser continuas o discontinuas (es decir, formadas en este último caso por porciones elastoméricas separadas y/o por porciones plásticas separadas constituidas cada una de ellas a base de al menos un elastómero diénico o de al menos una poliamida, respectivamente).
- 45 Este objetivo se alcanza porque el solicitante acaba de descubrir de manera sorprendente que si se hace reaccionar mediante una reacción de Michael cuando se produce la co-vulcanización (es decir, de forma sensiblemente simultánea con la reticulación por calentamiento del elastómero) un dador de Michael nucleófilo de tipo poliéter amina que comprende la parte plástica a base de poliamida (s) con un aceptor de Michael electrófilo de tipo compuesto carbonilado α,β insaturado que comprende la parte elastomérica, entonces se forman, ventajosamente, enlaces covalentes en la interfaz elastómero – plástico que hacen esta superficie suficientemente adherente como
- 50 para que el material compuesto sea utilizable para constituir una pieza antivibratoria que presenta, en especial, propiedades mecánicas y dinámicas satisfactorias.
- Se notará que un compuesto de la invención, cuya dicha interfaz comprende enlaces covalentes que son el producto de una reacción entre esos dador y aceptor de Michael, presenta por co-vulcanización una auto-adhesión satisfactoria, traduciéndose esta auto-adhesión en una cohesión y una fuerza de despegado muy elevada para
- 55 separar la parte elastomérica de la parte plástica (es decir, con rotura de la parte elastomérica cuando se realiza el

despegado, debido a que la adhesión obtenida es del tipo cohesivo). En efecto, esta adhesión cohesiva atestigua la naturaleza covalente de los enlaces químicos formados en la interfaz elastómero – plástico.

Recordemos que la reacción de Michael, que pertenece a la familia de las adiciones nucleófilas conjugadas, permite la creación de enlaces carbono-carbono por adición nucleófila de un carbanión sobre un compuesto carbonilado α,β insaturado, de acuerdo con la ecuación general:

5



en la cual:

- los sustituyentes R y R' en el nucleófilo (dador de Michael) son grupos electro-atractivos, lo cual hace el hidrógeno ácido y supone la formación de un carbanión por reacción con una base B y en la que

10 - el compuesto carbonilado α,β insaturado que incluye el sustituyente R'' es el aceptor de Michael.

Asimismo, se notará que la invención demuestra el descubrimiento de un efecto sinérgico entre la poliéter-amina de la parte plástica y el compuesto carbonilado α,β insaturado de la parte elastomérica, como se demostrará a partir de los ensayos que se presentan más adelante en este texto. En particular, la solicitante ha establecido que las poliéter-aminas permiten hacer estos enlaces covalentes y la adhesión cohesiva que proporcionan suficientemente resistentes, en funcionamiento.

15

Se tomará nota, además, de que un material compuesto según la invención se obtiene sin emisión de COV y mediante un procedimiento de fabricación sencillo de poner en práctica, debido al hecho de que este material compuesto está desprovisto de adhesivo y, por lo tanto, de disolvente en dicha interfaz, lo que hace que el material compuesto de la invención presente un coste de fabricación reducido.

20 Según otra característica de la invención, dicho aceptor de Michael es polifuncional y apto para reaccionar, por una parte, con dicho dador de Michael para formar dicha interfaz adherente y, por otra parte, con los dobles enlaces de dicho elastómero diénico (al menos uno) para reticularlo mediante reacción radicalaria o del tipo Alder-eno.

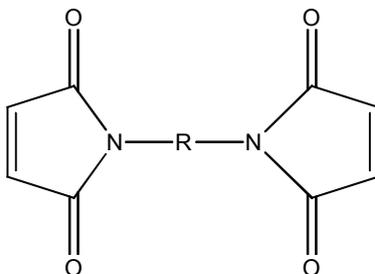
Preferiblemente, este aceptor de Michael polifuncional se escoge en el grupo constituido por bis o poli maleimidas, acrilatos, metacrilatos y sus mezclas, entendiéndose, no obstante, que se pueden utilizar otros compuestos carbonilados α,β insaturados siempre y cuando respondan a la fórmula general $-(O=C)-C^{\alpha}=C^{\beta}-$ de estos compuestos. Por poli-maleimidas, poli-acrilatos y poli-metacrilatos se entienden polímeros u oligómeros de maleimidas, acrilatos y metacrilatos.

25

De manera todavía más preferible, dicho aceptor de Michael es una bismaleimida presente en dicha composición en una cantidad igual o superior a 2 ppc y, preferiblemente, comprendida entre 3 y 15 ppc (ppc: partes en peso por cien partes de elastómero o elastómeros).

30

Como es sabido, las bismaleimidas responden a la fórmula general:



en la cual R es un radical hidrocarbonado, aromático o alifático, cíclico o acíclico, sustituido o no sustituido, que puede tener un heteroátomo escogido entre O, N y S y que tiene, preferiblemente, de 2 a 24 átomos de carbono.

35 Todavía más preferiblemente, la bismaleimida tiene dos grupos maleimida unidos entre sí por al menos un resto aromático, siendo de preferencia este compuesto la N,N'-(m-fenilen)-bismaleimida (por ejemplo, comercializada con

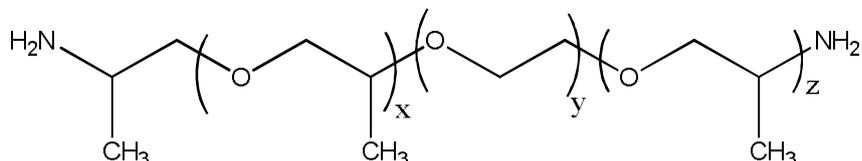
el nombre "HVA 2"), la N,N'-(4,4'-difenilmetano)-bismaleimida (por ejemplo, comercializada con la denominación "Homide 121") o un copolímero diaminodifenilmetanobismaleimida – diaminodifenilmetano (por ejemplo, comercializado con la denominación "Homide 250").

5 Se apreciará de manera general que un aceptor de Michael utilizable según la invención es un co-agente difuncional que, además de su capacidad para reaccionar con los dobles enlaces del elastómero diénico, se escoge de manera que es insoluble en ese elastómero para poder migrar rápidamente hacia dicha interfaz.

10 Del mismo modo, preferiblemente y de forma independiente del compuesto escogido para dicho aceptor de Michael, dicho dador de Michael es una poliéter-diamina alifática de masa molecular promedio en número comprendida entre 1000 y 3000 g/mol, estando presente este dador de Michael en dicha parte plástica según una fracción de masa igual o superior a 1 %.

Todavía de forma más preferible, dicho dador de Michael procede de un polietilenglicol y presenta grupos amino primario en un extremo de la cadena que son aptos para reaccionar con grupos ácido carboxílico terminales de dicha poliamida (al menos una), estando presente dicho dador de Michael en dicha parte plástica según una fracción de masa comprendida entre 3 % y 10 %.

15 Todavía de forma más preferible, dicho dador de Michael responde a la fórmula siguiente:



con $x + z$ sensiblemente igual a 6 e y sensiblemente igual a 39.

20 Además de sus grupos funcionales amina primaria en los extremos de la cadena y su masa molecular específica, se tomará nota de que las poliéter-aminas utilizables según la invención son solubles o compatibles con dicha poliamida (al menos una) escogida para la parte plástica.

Según otro aspecto de la invención, dicho elastómero diénico (al menos uno) puede presentar, de forma ventajosa, una tasa molar de unidades procedentes de dienos conjugados superior a 50 %, comprendiendo dicha composición un sistema de vulcanización a base de azufre o bien a base de azufre y de un peróxido y dicha poliamida (al menos una) se escoge de tipo alifático, tal como una PA 66 reforzada, de manera ventajosa, con fibras de vidrio.

25 Un elastómero diénico tal que tiene una tasa de unidades de repetición de origen diénico (dienos conjugados) superior al 50 % se denomina normalmente "fuertemente insaturado" y puede tratarse de un homopolímero obtenido por polimerización de un monómero diénico conjugado o de un copolímero obtenido por copolimerización de uno o de varios dienos conjugados entre ellos o con uno o varios compuestos vinilaromáticos.

30 Preferiblemente, dicho elastómero diénico (al menos uno) se escoge en el grupo constituido por caucho natural (NR), poliisoprenos de síntesis (IR) con encadenamientos cis 1,4, polibutadienos (BR), copolímeros de butadieno – estireno (SBR), copolímeros de butadieno – isopreno (BIR), copolímeros de isopreno – estireno (SIR), copolímeros de butadieno – estireno – isopreno (SBIR) y una mezcla de dos o más de estos elastómeros.

35 Según un primer ejemplo de la invención, dicho elastómero diénico (al menos uno) está funcionalizado con grupos epoxi, con una tasa molar de grupos epoxi a lo largo de la cadena elastomérica que es igual o superior a 20 % y preferiblemente comprendida de manera inclusiva entre 25 % y 50 %.

Según un segundo ejemplo preferido de la invención, dicho elastómero diénico (al menos uno) es un caucho natural o un poliisopreno de síntesis con encadenamientos cis-1,4 y no está funcionalizado.

40 Una pieza antivibratoria según la invención comprende un material compuesto plástico – elastómero en el que la parte plástica forma la estructura de la pieza, siendo el material compuesto tal como se ha descrito previamente en esta especificación.

Un procedimiento de fabricación de este material compuesto según la invención comprende:

45 - una preparación de una composición de caucho vulcanizable destinada a formar, tras la vulcanización, la parte elastomérica, mediante mezclado y amasado de dicho elastómero diénico (al menos uno) no reticulado en presencia de dicho aceptor de Michael, de un sistema de vulcanización a base de azufre o bien a base de azufre y de un peróxido y de otros ingredientes;

- una preparación de la parte plástica mediante mezclado y amasado por ejemplo en una extrusora o en un equipo de doble husillo de dicha poliamida (al menos una) en presencia de dicho dador de Michael y de otros aditivos y luego su moldeado por inyección por ejemplo con ayuda de una prensa y
- una co-vulcanización de la parte elastomérica vulcanizable dispuesta en contacto con la parte plástica, para la reticulación de dicho elastómero (al menos uno) y para la formación sin adhesivo de dicha interfaz adherente, mediante la reacción de Michael entre dicho dador de Michael de la parte plástica y dicho aceptor de Michael de la parte elastomérica.

Se apreciará que esta combinación sinérgica de los dador y aceptor de Michael se traduce en una interfaz adherente del caucho exclusivamente con el plástico y no con las paredes metálicas tales como las del utillaje o de las herramientas, lo cual hace que se evite así de manera ventajosa cualquier adhesión indeseable del material compuesto sobre las paredes de al lado de metal del molde o de la prensa utilizados para la vulcanización.

Del mismo modo, se tomará nota de que tanto la parte elastomérica como la parte plástica pueden comprender, como otros ingredientes y aditivos, cargas reforzantes, agentes de protección, agentes de aplicación y plastificantes, sin que la lista sea restrictiva. En cuanto a la parte elastomérica, comprende, de manera clásica, aceleradores para su vulcanización, activadores (por ejemplo, óxido de zinc, ácido esteárico) y retardadores.

Otras características, ventajas y detalles de la presente invención surgirán a partir de la lectura de la descripción siguiente de varios ejemplos de realización de la invención, proporcionados a título ilustrativo y no restrictivo, en referencia al dibujo adjunto, en el cual:

La única figura es un gráfico que ilustra la evolución de la fuerza de despegado (en N/mm) entre las partes elastomérica y plástica adherentes de un material compuesto según el primer ejemplo de la invención en función de la tasa molar de grupos epoxi de un caucho natural funcionalizado.

En los ejemplos que siguen, se designa en especial por:

- Technyl A 218 GV 30, de la empresa Rhodia: una pre-mezcla plástica a base de una PA 66 y que comprende en particular 30 % en masa de fibras de vidrio y de agentes de protección contra la hidrólisis y la glicólisis.
- NR: un caucho natural de denominación "GN 10 CV".
- ENR 10, 20 y 50: tres cauchos naturales epoxidados a lo largo de sus cadenas según tasas molares respectivas de 10, 20 y 50 %.
- HVA 2: una N,N'-(m-fenilen)-bismaleimida y
- Jeffamine ED 2003: una poliéter-amina según la invención.

Se ha preparado la parte plástica mezclando con ayuda de una extrusora o equipo de doble husillo el Technyl A 218 GV 30 con el agente modificador (por ejemplo la Jeffamine ED 2003) y luego inyectando el plástico así mezclado en una prensa. En cuanto a la parte elastomérica, se ha preparado de forma clásica, mediante amasado termomecánico y luego co-vulcanización en prensa.

Se han realizado los ensayos de adhesión con ayuda de probetas de despegado moldeadas a 177 °C, siguiendo la norma ISO 813 (despegado a 90 °C).

1. Ensayos de adhesión, sobre un plástico "testigo" a base de PA 66 y sin poliéter-amina, de dos composiciones de caucho según la invención I1 e I2 a base de un ENR y que comprenden una bismaleimida y de una composición de caucho "testigo" T1 a base de NR sin bismaleimida:

Tabla 1

Ingredientes (ppc)	T1	I1	I2
NR	100		
ENR 50		100	100
Negro de carbono	33	33	33
Plastificante	3	3	3
Óxido de zinc	5	5	5

Ingredientes (ppc)	T1	I1	I2
Ácido esteárico	2	2	2
Cera	2	2	2
TMQ	1	1	1
Antioxidante IPPD	1,5	1,5	1,5
Agente de aplicación	2	2	2
Santogard PVI	0,3	0,3	0,3
Azufre al 90 %	1,55	1,55	1,55
MBTS	1,5	1,5	1,5
Dicup 40 C		1,75	
HVA 2		3,5	3,5
Agente de aplicación		1	1
Adhesión			
Fuerza de adhesión sobre Technyl A 218 GV 30 no modificado (N/mm)	0	8,89	8,66

5

No se ha observado adhesión con la composición T1 entre un NR vulcanizado con azufre y la poliamida, mientras que se ha observado una adhesión inicial satisfactoria con los cauchos naturales funcionalizados de las composiciones I1 e I2, ya sea con un sistema de vulcanización mixto azufre + peróxido (I1) o solamente con azufre (I2).

2. Ensayos de adhesión, sobre un plástico "testigo" a base de PA 66 y sin poliéter-amina, de dos composiciones de caucho según la invención I2 e I3, respectivamente, a base de NR y de un ENR y que comprenden todas una bismaleimida:

Tabla 2

Ingredientes (ppc)	I3	I2
NR	100	
ENR 50		100
Negro de carbono	33	33
Plastificante	3	3
Óxido de zinc	5	5
Ácido esteárico	2	2
Cera	2	2
TMQ	1	1
Antioxidante IPPD	1,5	1,5
Agente de aplicación	2	2
Santogard PVI	0,3	0,3
Azufre al 90 %	1,55	1,55

ES 2 620 537 T3

Ingredientes (ppc)	I3	I2
MBTS	1,5	1,5
HVA 2	3,5	3,5
Agente de aplicación	1	1
Adhesión		
Fuerza de adhesión sobre Technyl A 218 GV 30 no modificado (N/mm)	0	8,66

Estos ensayos muestran que la utilización de un elastómero diénico funcionalizado con epoxi vulcanizado con azufre (composición I2) permite facilitar la adhesión con la poliamida, en comparación con el caucho natural (NR) también vulcanizado con azufre (composición I3).

- 5 La figura única muestra que la adhesión inicial elastómero – poliamida es tanto mejor cuanto más alta es la tasa de epoxidación del caucho; véanse los resultados de adhesión obtenidos con las tres tasas de epoxidación de 10, 20 y 50 %.

3. Propiedades mecánicas estáticas y dinámicas de tres composiciones de caucho según la invención I4, I5 e I6, respectivamente a base de tres ENR y que comprenden una bismaleimida, en comparación con una composición "testigo" T2 a base de NR y sin bismaleimida:

10

Tabla 3

Ingredientes (ppc)	T2	I4	I5	I6
GN 10 CV	100			
ENR 10		100		
ENR 25			100	
ENR 50				100
Negro de carbono	33	33	33	33
Plastificante	3	3	3	3
Óxido de zinc	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2
Cera	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1
Antioxidante IPPD	1,5	1,5	1,5	1,5
Agente de aplicación	2	2	2	2
Santogard PVI	0,3	0,3	0,3	0,3
Azufre al 90 %	1,55	1,55	1,55	1,55
MBTS	1,5	1,5	1,5	1,5
HVA 2		3,5	3,5	3,5
Agente de aplicación	1	1	1	

Propiedades mecánicas en estado inicial				
Tensión de rotura (MPa)	28	25,6	21,6	21,0
Alargamiento a la rotura (%)	580	628	580	595
Desgarro Delft (N/mm)	75	68,30	22,65	20,56
Dureza Shore A (15 s)	50	48,1	48,1	50,6
Propiedades dinámicas				
G* a 3 Hz	720	685,44	677,15	735,29
Tan Delta a 3 Hz	0,04	0,052	0,069	0,079

5 Estos resultados (ver, en especial, las composiciones T2 e I6) muestran que la utilización de un caucho natural epoxidado conduce, no obstante, a un deterioro de las propiedades mecánicas estáticas (tensión de rotura, desgarro), dinámicas (aumento de la amortiguación, incluso tangente delta) y de resistencia al frío (temperatura de transición vítrea).

10 4. Ensayos de adhesión inicial sobre un plástico "testigo" a base de PA 66 y sin poliéter-amina, de una composición según la invención I7 a base de NR y que comprende una bismaleimida y de una composición "testigo" T1 a base de NR pero sin bismaleimida:

Tabla 4

Ingredientes (ppc)	T1	I7
NR	100	100
Negro de carbono	33	33
Plastificante	3	3
Óxido de zinc	5	5
Ácido esteárico	2	2
Dispersión Utasol	2	2
TMQ	1	1
Antioxidante IPPD	1,5	1,5
Agente de aplicación	2	2
Santogard PVI	0,3	0,3
Azufre al 90 %	1,55	1,55
MBTS	1,5	1,5
HVA 2		4,5
Agente de aplicación		1
Adhesión inicial sobre Technyl A 218 GV 30 no modificado		
Fuerza de adhesión (N/mm)	0	3,5

Estos resultados muestran que la bismaleimida de la composición I7 permite obtener una adhesión inicial entre el caucho natural vulcanizado con azufre y la PA 66.

5. Ensayos de adhesión sobre un plástico "testigo" a base de PA 66 y sin poliéter-amina, de cuatro composiciones de caucho según la invención I8, I9, I10, I11 a base de NR y que comprenden cantidades diferentes de bismaleimida:

Tabla 5

Ingrediente	I8	I9	I10	I11
HVA 2 (ppc)	4,5	5,5	7,5	9,5
Adhesión inicial				
Adhesión sobre Technyl A 218 GV 30 no modificado (N/mm)	3,50	14,65	12,01	10,22

5 Estos resultados muestran que cuanto más elevada es la cantidad de bismaleimida, mejor es la adhesión entre el caucho natural y la PA 66, con una adhesión, en particular, muy satisfactoria obtenida con una cantidad de bismaleimida superior a 5 ppc.

10 6. Ensayos de adhesión de la composición según la invención I7 probada en 4) sobre un plástico de la invención a base de PA 66 y que comprende una poliéter-amina y sobre cinco plásticos "testigo" PT1 a PT5 a base de PA 66 pero modificados con otros agentes:

15 Se han formulado seis composiciones plásticas todas ellas a base de la premezcla citada anteriormente a base de PA 66, añadiendo por extrusión una poliéter-amina de la invención para la composición P11 (Jeffamine ED 2003, disponible asimismo con la denominación Elastamine RE 2003) que responde a la fórmula $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_x[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_y[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_z\text{NH}_2$.

Tabla 6

Ingredientes	Fracciones másicas en %					
	PT1	PT2	PT3	PT4	PT5	P11
Composiciones plásticas	PT1	PT2	PT3	PT4	PT5	P11
Poliamida Technyl A 218 GV 30	98	98	95	95	95	95
Hexametildiamina (HMDA)	2					
Trietoxiaminopropilsilano (AMEO)		2				
IPPD			5			
Epikote 1010 (resina epoxi)				5		
Resina SP 1068 (resina fenólica)					5	
Jeffamina ED 2003						5
Adhesión						
Adhesión sobre la composición I7 (N/mm)	1,05	2,40	1,34	2,96	1,69	8,66

20 Estos resultados muestran que únicamente la composición plástica de la invención P11 proporciona una adhesión satisfactoria con la composición de caucho I7 de la invención, gracias a la reacción entre la poliéter-amina presente en P11 y la bismaleimida en I7.

Como se ha explicado antes en el texto, se apreciará que esta poliéter-amina permite formar enlaces covalentes en la interfaz plástico – elastómero gracias a su reacción química con la bismaleimida, con una adhesión cohesiva que es suficientemente resistente durante el funcionamiento.

25 En efecto, según la invención, se hace reaccionar esta bismaleimida con la poliéter-amina para formar la interfaz adherente y luego, de forma casi concomitante, con los dobles enlaces del caucho natural para reticularlo mediante reacción radicalaria.

7. Ensayos de cohesión de la composición de caucho según la invención probada en 4 sobre el plástico de la invención PI1 probado en 6 que comprende una poliéter amina y sobre otros plásticos "testigo" a base de PA 66 pero desprovistos de o modificados por otras poliéter-aminas:

Tabla 7

Poliéter-amina mezclada al 5 % en peso con la Technyl A 218 GV30	Tasa de cohesión con la composición I7 (%)
Sin poliéter-amina	0
Con Jeffamine D-2000	25
Con Jeffamine ED-2003 (composición de la invención PI1)	100
Con Jeffamine T-3000	22
Con Jeffamine T-5000	15

5

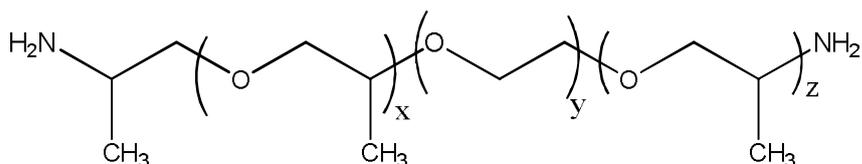
Estos resultados muestran que, en la familia de las poliéter-aminas, solamente la Jeffamine ED 2003 contenida en la composición plástica PI1 permite mejorar esta adhesión por su reacción con la bismaleimida de la composición de caucho I7 dando una tasa de ruptura cohesiva de 100 %.

10

La solicitante ha descubierto además que la fuerza de despegado y la cohesión son tanto más fuertes cuanto más alta es la cantidad de Jeffamine ED 2003. En efecto, ensayos de despegado normal respectivamente con fracciones másicas de 1 % y de 5 % de Jeffamine ED 2003 han demostrado que se produce un aumento significativo de la fuerza de despegado con 5 % de esta poliéter-amina.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende una parte de elastómero constituida por una composición de caucho vulcanizado a base de al menos un elastómero diénico y una parte plástica que es a base de al menos una poliamida y que es solidaria por co-vulcanización de la parte elastomérica en una interfaz adherente plástico – elastómero desprovista de adhesivo, caracterizada porque dicha interfaz comprende enlaces covalentes que son el producto de una reacción de Michael entre un dador de Michael nucleófilo de tipo poliéter-amina que comprende la parte plástica y un aceptor de Michael electrófilo de tipo compuesto carbonilado α,β insaturado que comprende la parte elastomérica.
2. Material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aceptor de Michael es polifuncional, siendo apto para reaccionar, por una parte, con dicho dador de Michael para formar dicha interfaz adherente y, por otra parte, con dicho al menos uno elastómero diénico para reticularlo por reacción radicalaria o de tipo Alder-eno.
3. Material compuesto según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho aceptor de Michael polifuncional se escoge en el grupo constituido por las bis o polimaleimidas, acrilatos, metacrilatos y sus mezclas.
4. Material compuesto según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho aceptor de Michael es una bismaleimida presente en dicha composición según una cantidad igual o superior a 2 ppc y preferiblemente comprendida entre 3 y 15 ppc (ppc: partes en peso por cada cien partes de elastómero o elastómeros).
5. Material compuesto según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha bismaleimida tiene dos grupos maleimida unidos entre sí mediante al menos un resto aromático, siendo este compuesto preferiblemente la N,N'-(m-fenilen)-bismaleimida, la N,N'-(4,4'-difenilmetano)-bismaleimida o un copolímero diaminodifenilmetanobismaleimida – diaminodifenilmetano.
6. Material compuesto según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho dador de Michael es una poliéter-diamina alifática de masa molecular promedio en número comprendida entre 1000 y 3000 g/mol, estando presente este dador de Michael en dicha parte plástica según una fracción másica igual o superior a 1 %.
7. Material compuesto según la reivindicación 6 caracterizado porque dicho dador de Michael procede de un polietilenglicol y presenta grupos amino primarios en los extremos de la cadena que son aptos para reaccionar con grupos ácido carboxílico terminales de dicha al menos una poliamida estando presente dicho dador de Michael en dicha parte plástica según una fracción másica comprendida entre 3 % y 10 %.
8. Material compuesto según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho dador de Michael responde a la fórmula siguiente:



con $x + z$ sensiblemente igual a 6 e y sensiblemente igual a 39.

9. Material compuesto según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho al menos uno elastómero diénico presenta una tasa molar de unidades procedentes de dienos conjugados superior al 50 %, comprendiendo dicha composición un sistema de vulcanización a base de azufre o bien a base de azufre y de un peróxido y porque dicha al menos una poliamida es de tipo alifático.
10. Material compuesto según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho al menos uno elastómero diénico se escoge en el grupo constituido por caucho natural (NR), poliisoprenos de síntesis (IR) con encadenamientos cis-1,4, polibutadienos (BR), copolímeros de butadieno – estireno (SBR), copolímeros de butadieno – isopreno (BIR), copolímeros de isopreno – estireno (SIR), copolímeros de butadieno – estireno – isopreno (SBIR) y una mezcla de dos o más de estos elastómeros.
11. Material compuesto según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho al menos uno elastómero diénico está funcionalizado con grupos epoxi, con una tasa molar de grupos epoxi a lo largo de la cadena elastomérica que es igual o superior a 20 % y preferiblemente comprendido de manera inclusiva entre 25 % y 50 %.
12. Material compuesto según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho al menos uno elastómero diénico es un caucho natural o un poliisopreno de síntesis con encadenamientos cis-1,4 y no está funcionalizado.

13. Material compuesto según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque dicha al menos una poliamida es una PA 66 y, preferiblemente, porque dicha parte plástica comprende además fibras de vidrio.

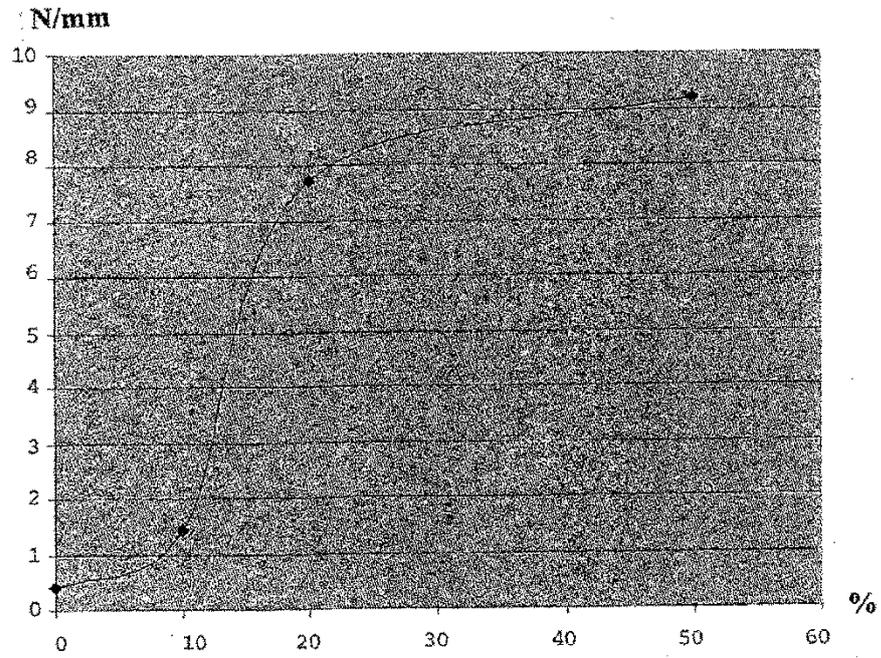
5 14. Pieza antivibratoria que comprende un material compuesto plástico – elastómero, en el que la parte plástica forma la estructura de la pieza, caracterizada porque el material compuesto es tal como se ha definido en una de las reivindicaciones precedentes.

15. Procedimiento de fabricación de un material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque comprende:

10 - una preparación de una composición de caucho vulcanizable destinada a formar, tras co-vulcanización, dicha parte elastomérica, por mezclado y amasado de dicho al menos uno elastómero diénico no reticulado en presencia de dicho aceptor de Michael, con un sistema de vulcanización a base de azufre o bien a base de azufre y de un peróxido y con otros ingredientes:

- una preparación de dicha parte plástica por mezclado y amasado de dicha al menos una poliamida en presencia de dicho dador de Michael y de otros aditivos y

15 - una co-vulcanización de la parte elastomérica vulcanizable dispuesta en contacto con la parte plástica, para la reticulación de dicho al menos uno elastómero y para la formación sin adhesivo de dicha interfaz adherente mediante la reacción de Michael entre dicho dador de Michael de la parte plástica y dicho aceptor de Michael de la parte elastomérica.



Única Figura