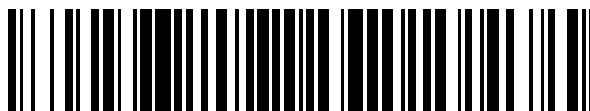


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 429**

51 Int. Cl.:

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: **20.06.2014** **E 14173311 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 2957424**

54 Título: **Pieza compuesta**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2017

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

DEDERICHS, THOMAS;
FRÜH, THOMAS;
BISCHOFF, ANDREAS;
THUST, TORSTEN y
GIESE, ULRICH

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 623 429 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

Pieza compuesta

5 La invención se refiere a una pieza compuesta, denominada en lo sucesivo también elemento compuesto que se fabrica mediante procedimientos de procesamiento de 2 componentes, preferentemente moldeo por inyección de 2 componentes (moldeo por inyección de 2K), de al menos una pieza parcial de al menos una masa de moldeo de poliamida a la que se ha añadido copolímero de polibutadieno líquido a temperatura ambiente y al menos una pieza parcial de al menos un elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental o que después de su procesamiento se compone de estos componentes.

10 Las piezas compuestas de piezas de moldeo termoplásticas rígidas así como con elasticidad como el caucho se ensamblan habitualmente mediante adhesión, atornillado, engatillado mecánico o mediante el uso de un agente de adherencia, ya que en muchas de la mayoría de las combinaciones de termoplástico y elastómero no se puede conseguir una adherencia lo suficientemente firme.

Estado de la técnica

20 En el estado de la técnica existen numerosas divulgaciones para un elemento compuesto de poliamida y elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental mediante el uso de agentes de adherencia. El agente de adherencia se aplica sobre el componente, o bien el termoplástico o bien el elastómero, que se haya fabricado en primer lugar. Si se prepara en primer lugar el componente de termoplástico, el agente de adherencia se aplica sobre la superficie del termoplástico, después se inyecta la mezcla de caucho que se va a reticular y se vulcaniza. Si se fabrica en primer lugar el elastómero, el agente de adherencia se aplica sobre su superficie antes de que se inyecte el termoplástico. Dependiendo de la combinación de materiales se produce la aplicación de un sistema de adherencia de una capa o de dos capas. Los agentes de adherencia que se van a emplear habitual y preferentemente se mencionan en J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik", 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 203, y en B. Crowther, "Handbook of Rubber Bonding", iSmithers Rapra Publishing, 2001, páginas 3 a 55. De forma particularmente preferente se emplea al menos un agente de adherencia de la marca Chemlok® o Chemosil® (empresa Lord) o de la marca Cilbond® (empresa CIL). En el caso del uso de agentes de adherencia en principio es problemático el uso de disolventes y/o metales pesados perjudiciales para el medio ambiente, siempre que no se empleen agentes de adherencia basados en agua. En general, también la aplicación de un agente de adherencia representa una etapa adicional de trabajo que requiere un ciclo adicional de trabajo y, con ello, tiempo y complejidad.

35 En el documento EP 0 142 930 A2 se señala una vía para preparar piezas compuestas de poliamidas y elastómeros de EPDM. En este caso se añade al caucho una mezcla del reticulante peróxido de dicumilo y el coagente N,N'-fenilendimaleimida. Aquí, la adición del coagente N,N'-fenilendimaleimida es esencial para altas fuerzas de adherencia. Sin embargo, el procedimiento descrito en el documento EP 0 142 930 A2 solo se puede llevar a cabo con un componente de elastómero reticulado peroxidicamente. En el caso del uso de una vulcanización con azufre no se produce adherencia alguna.

45 El documento US-A 5132182 describe que las poliamidas con un exceso de grupos terminales amino presentan una buena adherencia a cauchos de EPDM o NBR carboxilados. De acuerdo con el documento US-A 5132182 se pueden emplear solo cauchos modificados químicamente mediante carboxilación. Además, el procedimiento descrito allí se reduce a una reticulación de peróxido del componente de elastómero. Un elastómero vulcanizado con azufre no muestra adherencia alguna a la poliamida.

50 El documento EP 1 552 965 A1 describe estructuras reforzadas con caucho con composiciones de resina basadas en poliamida y al menos un componente de caucho reticulado peroxidicamente que está unido al componente de resina sin adhesivo. En el caso de una reticulación de la mezcla de caucho con el donador de azufre disulfuro de tetrametiluram se consigue con adición del activador de la vulcanización trimetacrilato de trimetilolpropano únicamente un valor de adherencia "B" medio.

55 El documento EP 1 666 535 A1 describe piezas compuestas que se producen a partir de un componente de elastómero y un componente de poliamida con adherencia directa. Al componente de poliamida, a este respecto, se añaden coagentes para la reticulación peroxidica y estabilizantes captadores de radicales. Sin embargo, el documento EP 1 666 535 A1 enseña en exclusiva la reticulación del componente de caucho con un peróxido orgánico para una adherencia directa en combinación con un componente de poliamida.

60 Los documentos EP 1 533 344 A1 y JP 2003 320 618 A1 describen el empleo de coagentes para la reticulación peroxidica en el termoplástico para establecer, en adherencia directa, una pieza compuesta con un componente de elastómero. El ejemplo 5 del documento EP 1 533 344 A1 enseña, aparte del coagente trimetacrilato de trimetilolpropano, también la adición de Vestenamer® 8012/polioctenámero en poliamida PA612. Sin embargo, el procedimiento presenta desventajas. Los ejemplos del documento EP 1 533 344 A1 muestran en exclusiva la reticulación del componente de caucho con un peróxido orgánico para una adherencia directa en combinación con

un componente de poliamida.

La adherencia directa de piezas de moldeo basadas en poliamida hasta dar elastómeros reticulados peroxidicamente o piezas compuestas basadas en los mismos, por tanto, se conoce por el estado de la técnica, pero no la adherencia directa de piezas de moldeo basadas en poliamida hasta dar elastómeros reticulados con azufre elemental o piezas compuestas basadas en los mismos. Pero una reticulación de cauchos a través de la vulcanización con azufre es de bastante más importancia para la industria del caucho que la reticulación de peróxido (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 69 a 70, página 87, página 93, página 102, página 147, página 276 a 277, página 312 y página 320 a 321). Para esto existen varios motivos. La vulcanización con azufre es más económica que la reticulación con peróxido y, por lo tanto, técnicamente está mucho más extendida que la reticulación a través de peróxidos. Finalmente, con la vulcanización con azufre se pueden obtener vulcanizados que son superiores en relación con sus propiedades de material dinámicas, la resistencia al desgarro y la resistencia al desgarro progresivo a los vulcanizados de peróxido. Además, determinados cauchos no se pueden reticular en absoluto con peróxidos, por ejemplo caucho de butilo (IIR) y caucho de halo-butilo (XIIIR) y para algunos cauchos, sobre todo para caucho natural (NR), el caucho económicamente más importante, pero también para caucho de butadieno (BR), caucho de isopreno (IR) y caucho de estireno-butadieno (SBR) la reticulación con peróxido en la práctica no tiene importancia alguna. En estos casos, la vulcanización con azufre es la condición de reticulación dominante. Además, la reticulación de peróxido es sensible al oxígeno atmosférico, lo que conduce a una limitación de los posibles procedimientos de vulcanización. Finalmente, a causa del mecanismo de reticulación a través de radicales distintos constituyentes de la mezcla pueden alterar la reticulación con peróxido. A diferencia de esto, la vulcanización con azufre es insensible frente a la mayoría de los ingredientes de la mezcla que se van a emplear por lo demás en el caucho.

El elemento compuesto de moldeo por inyección de dos componentes clásico de acuerdo con la enseñanza del documento DE 3602705 A1 en adherencia directa de componentes que contienen polifeniléneteres (PPE), por un lado, y elastómeros vulcanizados con azufre, por ejemplo caucho de estireno-butadieno (SBR), por otro lado, se basa en el caso especial de una compatibilidad termodinámica y, por este motivo, no se puede transferir a elementos compuestos de una pieza parcial de poliamida (PA), por un lado, y una pieza parcial de elastómero vulcanizado con azufre, por otro lado. Una solución para piezas compuestas consistentes en un componente de poliamida y en un componente de elastómero, obteniéndose el último a partir de un caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental es, por tanto, una necesidad del mercado que existe desde hace tiempo.

En el caso de la unión de un componente de termoplástico fabricado en una primera etapa de producción con un componente de elastómero mediante el uso de un agente de adherencia, tal como se ha mencionado anteriormente, o con adherencia directa, el sistema de reticulación de la mezcla de caucho tiene un papel decisivo para la magnitud de la fuerza de adherencia. Este importante papel del sistema de reticulación se puede observar no solo al unir el componente de termoplástico con mezclas de caucho que se van a reticular, sino en general al unir materiales de sustrato diferentes fabricados en una primera etapa de producción, por ejemplo metal, vidrio, etc., con mezclas de caucho que se van a reticular.

En el caso del uso de agentes de adherencia para la unión de metal con mezclas de caucho que se van a reticular, la elección del agente de reticulación puede tener un claro efecto sobre la adherencia (B. Crowther, "Handbook of Rubber Bonding", iSmithers Rapra Publishing, 2001, páginas 57 a 79). Los fabricantes de agentes de adherencia diferencian en el caso del uso de agentes de adherencia para la adherencia de mezclas de caucho que se van a reticular sobre sustratos de metal y de plástico sólidos entre la reticulación con azufre y peróxido. La Lord Corporation ofrece para mezclas de caucho que se van a reticular con azufre y para mezclas de caucho que se van a reticular con peróxidos diferentes agentes de adherencia con la marca Chemsil® (Lord Product Brochure "Rubber-to-Substrate Adhesives for the Industry", Lord Application Guide "Chemlok® Elastomer Bonding Guide", Lord Corporation, Cary, EE. UU.). En el producto Selector en <http://cilbond.com> (fecha de consulta 16/12/2013) del fabricante de agentes de adherencia Chemical Innovations Limited, Preston, RU, para la selección del agente de adherencia que se va a emplear en la selección de los elastómeros que se van a unir se diferencia entre diferentes agentes de reticulación. Así, por ejemplo, en las mezclas de caucho de HNBR se debe seleccionar entre reticulación con azufre y reticulación con peróxido.

También en el caso de la adherencia directa, es decir, cuando la mezcla de caucho que se va a reticular sin el uso de un agente de adherencia se aplica directamente sobre el sustrato, por ejemplo, el componente de termoplástico y se lleva a la adherencia durante la reticulación del componente de caucho, el agente de reticulación contribuye de manera muy decisiva a la adherencia entre el sustrato y el elastómero.

En relación con la adherencia a superficies de metal se pueden unir piezas de metal latonadas o, en general, sustratos de latón directamente a mezclas de caucho que se van a reticular con azufre. Las mezclas de caucho que se van a reticular con peróxidos no se pueden unir en adherencia directa a latón (B. Crowther, "Handbook of Rubber Bonding", iSmithers Rapra Publishing, 2001, páginas 163 a 195). También las piezas de metal galvanizadas se pueden llevar a la adherencia directamente con mezclas de caucho que se van a reticular con azufre (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 829 a 830). Para la adherencia directa a superficies de metal se añaden a las mezclas de caucho con

sistema de reticulación peroxidico coagentes especiales, preferentemente sales de metal de ácido acrílico o metacrílico, en particular dimetacrilato de cinc. Esta adición de estos coagentes a mezclas de caucho que se van a reticular con azufre no conduce en la adherencia directa a metal a los resultados deseados (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 829 a 830; B. Crowther, "Handbook of Rubber Bonding", iSmithers Rapra Publishing, 2001, página 213 a 240).

En la adherencia directa a plásticos, en el marco de la presente invención a poliamidas, por tanto, el agente reticulante en la mezcla de caucho tiene una importancia muy decisiva. De acuerdo con la bibliografía de los manuales pertinentes, los cauchos con dobles enlaces C=C, es decir, en principio reticulables con azufre o mezclas de caucho de los mismos con reticulación con peróxido, se pueden unir en adherencia directa con poliamida. Mientras que para otras combinaciones de plástico-elastómero se pueden emplear también varios posibles agentes reticulantes, para XNBR hasta ahora se ha descrito en exclusiva la reticulación con peróxido con PA612 (Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik, editado por G. W. Ehrenstein, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, página 530 a 531; F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 833 a 834). Las masas de moldeo de poliamida a base de PA612 para la adherencia directa con mezclas de caucho que se van a reticular peroxidicamente están disponibles en el mercado como Vestamid® en Evonik Degussa GmbH, Marl. El estado de la técnica para el empleo de estos tipos de Vestamid® entre tanto se ha continuado desarrollando, de tal manera que los mismos se pueden emplear no solo con mezclas de caucho XNBR que se van a reticular peroxidicamente (G. Huhn, Gummi Fasern Kunststoffe, 2000, año 53, edición 10, página 720 a 721), sino también con mezclas de caucho NBR que se van a reticular peroxidicamente (K. M. Diedrich, Gummi Fasern Kunststoffe, 2003, año 56, edición 5, página 306 a 311) y con mezcla de caucho de EPDM que se va a reticular peroxidicamente (F. Lorenz, K. Kuhmann, KunstStoff Trends, 2008, edición 4, página 28 a 29; folleto "High-Performance Polymers in Plastic-Rubber Composites", Evonik Degussa GmbH, Marl). Mientras que para otros plásticos y elastómeros se han publicado varios agentes reticulantes, entre ellos también azufre, para la adherencia directa, es notable y, por tanto, destacable que a pesar de estos perfeccionamientos para cauchos que en principio pueden reticular con azufre con dobles enlaces C=C en el caso de la poliamida hasta ahora solo se ha podido usar el agente reticulante peróxido. Hasta ahora el azufre no se ha podido emplear con éxito como reticulante para componentes de caucho cuando los mismos estaban previstos para una unión en adherencia directa con un componente de poliamida.

Los conocimientos del estado de la técnica en relación con elementos compuestos de cauchos con sustratos inorgánicos tales como metales o vidrio no se pueden transferir a sustratos orgánicos, preferentemente plásticos, en particular poliamidas. De hecho, en particular a los plásticos tales como poliamida la mayoría de las veces se añaden aditivos orgánicos para conseguir determinadas propiedades en el artículo que se va a fabricar posteriormente a partir de los mismos. Mientras que, por tanto, el empleo de aditivos orgánicos en plásticos tales como poliamida desde luego es habitual, los aditivos orgánicos y metales o vidrio se destruirían a las elevadas temperaturas de procesamiento de metales o vidrio, bien sea descompuestos con exclusión de aire u oxidados por oxígeno ambiental.

Para la adherencia de mezclas de caucho que se van a reticular sobre superficies de sustrato orgánicas, preferentemente plásticos, en particular poliamida, por tanto, en general en resumen se puede decir que el agente de reticulación tiene una importancia decisiva y que en particular los procedimientos de adherencia directa que se basan en la reticulación de una mezcla de caucho con peróxidos no son comparables con procedimientos de adherencia directa a base de una reticulación con azufre.

Partiendo de este estado de la técnica se plantea el objetivo de facilitar a un procedimiento para la producción de un elemento compuesto sólido de una pieza parcial que se puede obtener a partir de una masa de moldeo de poliamida y una pieza parcial de un componente de elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental en adherencia directa.

Sorprendentemente se ha encontrado que se consigue el objetivo descrito anteriormente de la presente invención cuando únicamente a la masa de moldeo de poliamida se añade copolímero de polibutadieno líquido a temperatura ambiente (TA) y se emplea azufre elemental para la vulcanización del componente de elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental. Además se ha encontrado, sorprendentemente, que en el caso de la forma de proceder de acuerdo con la invención se puede prescindir de cualquier tipo de agente de adherencia y que, a pesar de esto, se consiguen elevados valores de adherencia con una fuerza de adherencia en un ensayo de peladura de 90° basándose en la norma DIN ISO 813 de al menos 3 N/mm así como una tensión al desgarro del componente de elastómero de al menos 10 MPa y un alargamiento al desgarro del componente de elastómero de al menos el 300 %.

Invención

El objeto de la invención es una pieza compuesta que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene una mezcla de poliamida con al menos un copolímero de polibutadieno líquido a temperatura ambiente (TA) y la pieza parcial de elastómero se ha

producido a partir de caucho que se va a reticular o que se va a vulcanizar con azufre elemental.

Las piezas parciales individuales de la pieza compuesta de acuerdo con la invención son piezas de moldeo macroscópicas, sin embargo no por ejemplo partículas dispersadas en un combinado de plástico-elastómero ni tampoco son fibras de poliamida en una matriz de elastómero. Por tanto, tales combinados no son piezas compuestas en el sentido de la invención.

Formas de realización preferentes de la invención

Cabe señalar, como aclaración, que el alcance de la invención comprende todas las definiciones y parámetros indicados a continuación generales o mencionados en intervalos preferentes en combinaciones discrecionales. A no ser que se indique de otro modo, todas las indicaciones de porcentaje son porcentajes en peso. A menos que se indique de otro modo, todas las indicaciones se refieren a temperatura ambiente (TA) = 23 +/- 2 °C y presión normal 1,0 bar.

Sorprendentemente, para la producción del elemento compuesto de acuerdo con la invención se puede prescindir de cualquier tipo de agente de adherencia y, a pesar de esto, se consiguen altos valores de adherencia con una fuerza de adherencia en un ensayo de peladura de 90° basándose en la norma DIN ISO 813 de al menos 3 N/mm así como una tensión al desgarro del componente de elastómero de al menos 10 MPa y un alargamiento al desgarro del componente de elastómero de al menos el 300 %. Por tanto, de acuerdo con la invención preferentemente se prescinde de cualquier tipo de agente de adherencia entre la pieza parcial de poliamida y la pieza parcial de elastómero.

De acuerdo con la invención se obtiene preferentemente una pieza compuesta en adherencia directa.

Es objeto preferente de la invención una pieza compuesta que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso, de forma particularmente preferente al menos el 55 % en peso y de forma especialmente preferente al menos el 65 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso, preferentemente de 75 a 99,8 partes en peso, de forma particularmente preferente de 85 a 99,7 partes en peso y de forma muy particularmente preferente de 88 a 99,5 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 25 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,3 a 15 partes en peso, de forma muy particularmente preferente de 0,5 a 12 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100 y habiéndose producido la pieza parcial de elastómero a partir de caucho que se va a reticular o que se va a vulcanizar con azufre elemental.

También es objetivo de la invención un procedimiento para la producción de tales piezas compuestas así como el uso de copolímero de polibutadieno para la mejora de la adherencia de elemento compuesto de piezas de moldeo basadas en poliamida con un componente de elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental.

De acuerdo con la invención, una unión firme de un componente de elastómero a un componente de poliamida significa una fuerte adherencia en un ensayo de peladura de 90° basándose en la normal DIN ISO 813 de al menos 3 N/mm, así como una tensión al desgarro del componente de elastómero de al menos 10 MPa y un alargamiento al desgarro del componente de elastómero de al menos el 300 %.

Una unión firme de una pieza parcial que se puede obtener a partir de una masa de moldeo de poliamida y una pieza parcial de un componente de elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental se caracteriza, de acuerdo con la invención, por una fuerza de adherencia en un ensayo de peladura de 90° basándose en la norma DIN ISO 813 de al menos 3 N/mm. Las fuerzas de adherencia por debajo de 3 N/mm son demasiado bajas para la existencia de una unión firme. En la práctica industrial, las fuerzas de adherencia bajas por debajo de 3 N/mm se denominan también adherencia de montaje. Una fuerza de adherencia mínima de 3 N/mm se ha generalizado como criterio para una unión firme de una pieza parcial de poliamida y una pieza parcial de elastómero. Así, por ejemplo, el documento JP2010269481 A2 caracteriza las fuerzas de adherencia de un elemento compuesto de una pieza parcial de poliamida y una pieza parcial de elastómero medidas con un ensayo de peladura como sigue: <3 N/mm: no aceptable, ≥3 N/mm y ≤4 N/mm: buena, >4 N/mm: excelente.

La tensión al desgarro o tensión a la rotura y el alargamiento al desgarro o el alargamiento a la rotura son parámetros en el ensayo de materiales que se determinan en un ensayo de tracción (F. Röthemeyer, F. Sommer

"Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 494 a 496; Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie, editado por B. Carlowitz, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, página 628 a 633). La norma DIN 53504 describe un procedimiento para establecer las propiedades de alargamiento por esfuerzo debido a tracción de cauchos vulcanizados y termoplásticos. Las propiedades que se pueden determinar son la resistencia a la tracción, la tensión a la rotura, el alargamiento a la rotura, la tensión con un alargamiento dado, la elongación con un esfuerzo dado, la tensión de fluencia y el alargamiento en el límite de fluencia. En el ensayo de tracción, las probetas se alargan hasta la rotura con una velocidad constante de alargamiento y se registra la fuerza necesaria para ello y el cambio de longitud. La tensión al desgarro y el alargamiento al desgarro se establecen en el marco de la presente invención mediante ensayos de tracción de forma análoga a la norma DIN 53504. La tensión al desgarro σ_R , denominada también resistencia al desgarro, se define como el cociente de la fuerza F_R medida en el momento del desgarro y el corte transversal inicial A_0 de la probeta. La tensión al desgarro se indica en N/mm² o MPa. El alargamiento al desgarro ϵ_R se define como el cociente del cambio de longitud $L_R - L_0$ medido en el momento del desgarro y la longitud de medición original L_0 de la probeta. El alargamiento al desgarro se indica en porcentaje.

Una tensión al desgarro de al menos 10 MPa y un alargamiento al desgarro de al menos el 300 % describe un componente de elastómero técnicamente utilizable. Los elastómeros técnicamente utilizables se obtienen mediante la reticulación de cauchos, por ejemplo, a través de reticulación con azufre o peróxido. Con una densidad creciente de reticulación, es decir, la cantidad de puntos de reticulación por elemento de volumen, la resistencia al desgarro de elastómeros pasa por un máximo (D. L. Hertz Jr., Elastomerics, 1984, número 116, página 17 a 21; Science and Technology of Rubber, editado por J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, 2ª edición, Academic Press, San Diego, 1994, página 339 a 343). Según esto se obtiene solo en un determinado intervalo de la densidad de reticulación un elastómero técnicamente utilizable. Con una densidad de reticulación demasiado baja o demasiado alta, la tensión al desgarro asciende a menos de 10 MPa.

La tensión al desgarro de elastómero reticulados se ve influida también de manera decisiva a través de la adición de aditivos o cargas. Tales aditivos o cargas son constituyentes de la mezcla de caucho en forma de polvo que se añaden al elastómero para conseguir determinadas propiedades del vulcanizado (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 179 a 180; F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 231 a 275). Mientras que las cargas inactivas con diámetros de partícula más bien grandes adelgazan la matriz, las cargas activas, en particular negro de humo o ácido silícico con un diámetro de partícula por debajo del de las cargas inactivas tienen un efecto de refuerzo sobre el elastómero. Distintos parámetros tales como la tensión al desgarro y el alargamiento al desgarro pasan, con un contenido creciente de cargas activas, por un máximo. Por lo tanto, a los elastómeros técnicamente utilizables para conseguir una tensión al desgarro mínima y un alargamiento al desgarro mínima se añaden hasta un cierto contenido cargas activas.

Pero también es objetivo de la presente invención el uso de las piezas compuestas que se van a producir de acuerdo con la invención en artículos que conducen medios líquidos o medios gaseosos, preferentemente a altas temperaturas o bajo la influencia de medios apolares, en la industria química, en la industria de los aparatos domésticos o la industria automovilística.

Es particularmente preferente el uso de las piezas compuestas de acuerdo con la invención como juntas, membranas, acumuladores presurizados de gas, mangueras, cajas para motores, bombas y herramientas operadas eléctricamente, cilindros, neumáticos, acoplamientos, amortiguadores de tope, cintas transportadoras, correas de transmisión, laminados multicapa y láminas multicapa así como componentes amortiguadores de sonido o de vibraciones.

La presente invención, por tanto, también se refiere a un procedimiento para la obturación de artículos que incluyen medios líquidos y/o medios gaseosos con el empleo de al menos una pieza compuesta de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere, por tanto, también a un procedimiento para la producción de una pieza compuesta que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un envase de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante al someter mediante al menos un procedimiento de conformación la pieza parcial de la masa de molde de poliamida a un componente de caucho que contiene azufre elemental y al exponer la misma a las condiciones de vulcanización del caucho o al someter la pieza parcial de caucho reticulado con azufre elemental a una masa de moldeo de poliamida y al contener la masa de moldeo de poliamida una mezcla de poliamida con al menos un copolímero de polibutadieno líquido a temperatura ambiente (TA).

La presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para la producción de un elemento compuesto que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental, agente reticulante, caracterizado por que mediante al menos un procedimiento de conformación se somete la pieza parcial de la masa de moldeo de

poliamida a un componente de caucho que contiene azufre elemental y se expone a las condiciones de vulcanización del caucho o se somete la pieza parcial de elastómero reticulado con azufre elemental como agente reticulante a una masa de moldeo de poliamida y, en ambos casos, la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso, de forma particularmente preferente al menos el 55 % en peso y de forma especialmente preferente al menos el 65 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso, preferentemente de 85 a 99,8 partes en peso, de forma particularmente preferente de 85 a 99,7 partes en peso y de forma muy particularmente preferente de 88 a 99,5 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 25 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,3 a 15 partes en peso, de forma muy particularmente preferente de 0,5 a 12 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA,

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

Los procedimientos de conformación se deben seleccionar preferentemente de la serie extrusión, extrusión de lámina plana, soplado de lámina, moldeo por extrusión y soplado, coextrusión, calandrado, colada, procedimientos de prensado, procedimientos de gofrado por inyección, procedimientos de moldeo por transferencia, procedimientos de moldeo por inyección de transferencia o moldeo por inyección o sus procedimientos especiales, en particular técnica de inyección de gas, preferentemente por moldeo por inyección de 2 componentes.

La presente invención se refiere además a un elemento compuesto que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante que se puede obtener mediante al menos un procedimiento de conformación al someter la pieza parcial de la masa de moldeo de poliamida a un componente de caucho que contiene azufre elemental como agente reticulante y al exponer a las condiciones de vulcanización del caucho o al someter la pieza parcial de elastómero reticulado con azufre elemental a una masa de moldeo de poliamida.

La presente invención se refiere preferentemente a un elemento compuesto que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante que se puede obtener mediante al menos un procedimiento de conformación al someter la pieza parcial de la masa de moldeo de poliamida a un componente de caucho que contiene azufre elemental como agente reticulante y al exponer a las condiciones de vulcanización del caucho o al someter la pieza parcial de elastómero reticulado con azufre elemental a una masa de moldeo de poliamida y al contener en ambos casos la masa de moldeo de poliamida en al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso, de forma particularmente preferente en al menos el 55 % en peso y de forma especialmente preferente al menos el 65 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso, preferentemente de 75 a 99,8 partes en peso, de forma particularmente preferente de 85 a 99,7 partes en peso y de forma muy particularmente preferente de 88 a 99,5 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 25 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,3 a 15 partes en peso, de forma muy particularmente preferente de 0,5 a 12 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA,

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

Copolímero de polibutadieno líquido

De acuerdo con la invención, a la masa de moldeo de poliamida para la pieza parcial de poliamida se añade al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA. Como copolímero de polibutadieno líquido a TA se entiende en el sentido de la presente invención preferentemente un copolímero de 1,3-butadieno con otra olefina como monómero, o bien estireno o bien acrilonitrilo. Por norma general, para su preparación se copolimeriza 1,3-butadieno con otros monómeros, estireno o acrilonitrilo. Por tanto, son copolímeros de polibutadieno líquidos a TA que se pueden emplear preferentemente de acuerdo con la invención copolímeros de estireno-1,3-butadieno o copolímeros de acrilonitrilo-1,3-butadieno.

Además, el copolímero de polibutadieno líquido que se va a emplear de acuerdo con la invención se caracteriza por que presenta una viscosidad dinámica, medida con el método de cono-placa de forma análoga a la norma DIN 53019 con una velocidad de cizalla de 50 1/s a presión normal y a una temperatura de 25 °C en el intervalo de 100 a 1.000.000 MPas, preferentemente en el intervalo de 300 a 300.000 MPas, de forma particularmente preferente en el intervalo de 500 a 100.000 MPas. Estos copolímeros de polibutadieno se caracterizan por que son líquidos a temperatura ambiente (TA).

De acuerdo con la invención, el copolímero de polibutadieno líquido a TA en la masa de moldeo de poliamida para la pieza parcial de poliamida se emplea en solitario o en combinaciones con varios copolímeros de polibutadieno.

5 Se denominan copolímeros de estireno-1,3-butadieno que se van a emplear como copolímero de polibutadieno líquido también caucho de estireno-butadieno SBR. Por caucho de SBR se entienden cauchos a base de estireno y 1,3-butadieno y, de hecho, tanto cauchos de SBR en solución, abreviados "L-SBR", como también cauchos de SBR de emulsión, abreviados E-SBR (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 508 a 512, F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 93 a 107, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumenvolumen 2: Industrial Polymers and Syntheses", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, página 243 a 244, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 4: Applications of Polymers", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2009, página 275 a 278).

15 Por L-SBR se entiende cauchos que se preparan en un proceso de solución a base de estireno y 1,3-butadieno. El contenido de estireno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 al 50 % en peso, de forma particularmente preferente en el intervalo del 10 al 40 % en peso. El contenido de butadieno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 50 al 95 % en peso, de forma particularmente preferente en el intervalo del 60 al 90 % en peso. El contenido de grupos vinilo en el butadieno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 10 al 90 % en peso, el contenido de dobles enlaces de posición 1,4-trans se encuentra preferentemente en el intervalo del 20 al 80 % en peso y el contenido de dobles enlaces de posición 1,4-cis preferentemente es complementario a la suma de grupos vinilo y dobles enlaces de posición 1,4-trans. La preparación de estos cauchos de estireno-butadieno se realiza en particular mediante polimerización en solución aniónica, es decir, mediante un catalizador a base de metal alcalino o alcalinotérreo en un disolvente orgánico.

25 Habitualmente, los monómeros polimerizados y las diferentes configuraciones de butadieno están distribuidos estadísticamente en el copolímero de polibutadieno líquido. También los cauchos con una estructura generada a modo de bloques, que se denominan caucho integral, se incluyen de acuerdo con la invención en la definición de L-SBR (A) (K.-H. Nordsiek, K.-H. Kiepert, GAK Kautschuk Gummi Kunststoffe 33 (1980), no. 4, 251-255).

30 Por L-SBR se entiende de acuerdo con la invención cauchos tanto lineales como ramificados o modificados por grupos terminales. Por ejemplo, estos tipos se mencionan en el documento DE 2 034 989 A1. Como agentes reticulantes se emplean preferentemente tetracloruro de silicio o tetracloruro de estaño.

35 Por E-SBR se entiende de acuerdo con la invención cauchos que se preparan mediante polimerización en emulsión por radicales a base de estireno y butadieno. El contenido del estireno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 15 al 40 % en peso. En función de la temperatura de polimerización se diferencia entre procedimientos de polimerización en caliente y en frío. Como iniciador se emplean persulfatos de metal alcalino o peróxidos orgánicos con agentes reductores.

40 Los copolímeros de acrilonitrilo-1,3-butadieno que se van a emplear como alternativa como copolímeros de polibutadieno líquido se denominan también caucho de acrilonitrilo-butadieno NBR. Se obtiene el NBR mediante copolimerización por radicales de 1,3-butadieno y acrilonitrilo en relaciones de masa de aproximadamente 50:50 a 85:15. Su preparación se realiza en emulsión acuosa. En función de la temperatura de polimerización se diferencia entre procedimientos de polimerización en caliente y en frío. Como iniciador se emplean persulfatos de metal alcalino o peróxidos orgánicos con agentes reductores (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 28-29, F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 107 a 122, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumenvolumen 2: Industrial Polymers and Syntheses", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, página 244 a 245, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumenvolumen 4: Applications of Polymers", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2009, página 275 a 278).

55 Se pueden preparar copolímeros de polibutadieno líquidos a temperatura ambiente en general a través de una síntesis, es decir, una generación del peso molecular o a través de una degradación partiendo de un copolímero de polibutadieno con un mayor peso molecular (degradación de peso molecular mediante aporte mecánico de altas fuerzas de cizalla, preferentemente en trenes de laminación, denominado también masticación (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 1 a 2, F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 358 a 360, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumenvolumen 2: Industrial Polymers and Syntheses", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, página 262). Se pueden preparar sintéticamente los copolímeros de polibutadieno líquidos que se van a emplear de acuerdo con la invención tal como se ha descrito anteriormente a través de procedimientos de polimerización en emulsión, polimerización de Ziegler-Natta, a través de polimerización aniónica o, en particular para copolímeros de estireno-1,3-butadieno, a través de polimerización por radicales en solución (H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 2: Industrial Polymers and Syntheses", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, página 242 a 245; H.-G. Elias, "Macro-molecules, volumen 4: Applications of Polymers", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, página 284 a 285).

Los SBR líquidos a TA que se van a emplear de acuerdo con la invención se ofertan, por ejemplo, por la empresa Cray Valley USA, LLC, Exton, PA, EE. UU., como Ricon®, en particular Ricon® 181, un copolímero de estireno-1,3-butadieno líquido con una viscosidad dinámica a 25 °C (norma DIN 53019, método de cono-placa, velocidad de cizalla 50 1/s) de 14.600 mPas (o una viscosidad Brookfield análoga a la norma ISO 2555, cps 17.500 ± 7.500 a 25 °C, indicación del fabricante) y con un peso molecular promedio en número Mn en el intervalo alrededor de 3.200 g/mol (indicación de fabricante) (véase Cray Valley USA, LLC, Butadiene Styrene Copolymer, Technical Data Sheet, Exton, PA, EE. UU., 08-2010).

Coagente

En una forma de realización preferente se emplea el copolímero de polibutadieno líquido a TA en el componente de poliamida de la pieza compuesta de acuerdo con la invención sin coagente adicional. Los coagentes se emplean la mayoría de las veces para la reticulación peroxídica de caucho si conducen a un mayor rendimiento de reticulación. Químicamente, los coagentes son compuestos polifuncionales que reaccionan con radicales de polímeros y forma radicales más estables (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 315 a 317; J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 82 a 83). En una forma de realización preferente, el componente de poliamida del elemento compuesto de acuerdo con la invención se caracteriza por que no contiene ningún coagente de la serie dimetacrilato de etilenglicol (EDMA), trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA, TRIM), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDMA), dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo (TAIC), tereftalato de dialilo, trimelitato de trialilo (TATM) o N,N'-m-fenilenbismaleimida (MPBM, HVA-2).

Pieza parcial de elastómero

Los cauchos que se van a vulcanizar o que se van a reticular con azufre elemental, que se van a emplear en la pieza parcial de elastómero de la pieza compuesta de acuerdo con la invención son elastómeros que se pueden obtener mediante un proceso de vulcanización. Por vulcanización se entiende un procedimiento químico-técnico desarrollado por Charles Goodyear en el que el caucho, bajo la influencia de tiempo, temperatura, presión y mediante agentes químicos reticulantes adecuados, se hace resistente frente a influencias atmosféricas y químicas así como frente a sollicitación mecánica.

De acuerdo con el estado de la técnica, para la vulcanización con caucho una mezcla de caucho compuesta de caucho bruto, azufre en forma soluble y/o en forma de azufre insoluble y/o sustancias donadoras de azufre, a esto pertenecen, por ejemplo, los aditivos orgánicos conocidos en general en la industria del caucho como donadores de azufre así como, en particular, dicloruro de diazofre (S_2Cl_2), catalizadores, coadyuvantes y dado el caso otras cargas se calientan. Como aditivo, al componente de caucho se puede añadir al menos un acelerador de la vulcanización que es adecuado para la vulcanización con azufre.

En el estado de la técnica se diferencia entre cinco sistemas de reticulación basados en azufre que se diferencian en la cantidad del azufre o donador de azufre añadido y en la relación de azufre o donador de azufre a acelerador de la vulcanización.

El denominado sistema de reticulación de azufre "convencional" contiene de 2,0 a 3,5 phr de azufre (phr = *parts per hundred of rubber*, es decir partes en peso en relación con 100 partes en peso de caucho) y de 0,5 a 1,0 phr de acelerador. En el denominado sistema de reticulación "semi-EV" (EV = vulcanización eficiente) se emplean de 1,0 a 2,0 phr de azufre y de 1,0 a 2,5 phr de acelerador. El denominado sistema de reticulación "EV" contiene de 0,3 a 1,0 phr de azufre y de 2,0 a 6,0 phr de acelerador. Si se emplea de 0,3 a 0,6 phr de azufre, de 3,0 a 6,0 phr de acelerador y de 0,0 a 2,0 phr del donador de azufre se habla del denominado sistema de reticulación "pobre en azufre de EV". En el caso del quinto sistema de reticulación basado en azufre que se va a emplear - no de acuerdo con la invención - el denominado "sistema de reticulación con donador de azufre" no contiene azufre elemental (0,0 phr), sino que se emplean de 0,0 a 2,0 phr de acelerador y de 1,0 a 4,0 phr de donador de azufre. Los donadores de azufre que se usan en el "sistema de reticulación de donador de azufre" actúan como agente de vulcanización (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 291 a 295).

En una forma de realización se emplea como componente de elastómero de la pieza compuesta de acuerdo con la invención un caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante en presencia adicionalmente de al menos un sistema de reticulación con azufre de la serie sistema de reticulación con azufre convencional, sistema de reticulación semi-EV, sistema de reticulación EV o sistema de reticulación pobre en azufre EV.

En todos los casos, el sistema de reticulación puede contener, aparte de los denominados aceleradores principales, diferentes y, dado el caso, también varios de los denominados aceleradores secundarios. Su tipo, dosificación y combinación se ajusta al respectivo caso de aplicación y es además distinto en función del tipo de caucho. En el caso del proceso de vulcanización con azufre se reticular las moléculas de caucho de cadena larga mediante

puentes de azufre. Por ello se pierden las propiedades plásticas del caucho o de la mezcla de caucho, la sustancia se pasa del estado plástico a uno elástico mediante el procedimiento de la vulcanización.

5 El elastómero que se produce en ese procedimiento de la vulcanización, denominado también goma, con respecto al educto tiene propiedades permanentemente elásticas, en caso de sollicitación mecánica vuelve en cada caso de nuevo a su ubicación original, tiene una mayor resistencia al desgarro, alargamiento y resistencia con respecto a envejecimiento e influencias de la intemperie.

10 La elasticidad de un componente de elastómero reticulado con azufre depende de la cantidad de puentes de azufre. Cuantos más puentes de azufre estén presentes, más dura es la goma. La cantidad y la longitud de los puentes de azufre depende, a su vez, de la cantidad añadida de azufre, del tipo del sistema de reticulación y de la duración de la vulcanización.

15 El componente de elastómero que se va a emplear de acuerdo con la invención en la pieza compuesta, que se puede obtener con caucho reticulado vulcanizado con azufre elemental, se caracteriza por la presencia de dobles enlaces C=C.

20 En el caso de estos cauchos que contienen dobles enlaces C=C se trata, preferentemente, de aquellos a base de dienos. De acuerdo con la invención se prefieren en particular cauchos que contienen dobles enlaces que proceden de la preparación técnica presentan una parte de gel inferior al 30 %, preferentemente inferior al 5 %, en particular inferior al 3 % y que según la norma DIN/ISO 1629 se denominan cauchos "R" o "M". La parte de gel en el sentido de la presente invención significa la parte de material polimérico reticulado de forma tridimensional ya no soluble, pero hinchable.

25 Son cauchos preferentes de acuerdo con la invención para la pieza parcial de elastómero, que se van a reticular con azufre como agente reticulante, los de la serie caucho natural (NR), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno/butadieno (SBR), en particular E-SBR, caucho de polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho de butilo, en particular caucho de isobuteno/isopreno (IIR), caucho de halobutilo, en particular caucho de cloro- o bromobutilo (XIIR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR) o policloropreno (CR). Cuando existe la posibilidad de obtener cauchos a través de varias vías de síntesis, tal como por ejemplo a partir de emulsión o a partir de solución, de acuerdo con la invención se quiere decir siempre todas las posibilidades. El experto en la materia conoce suficientemente los cauchos que se han mencionado anteriormente y están disponibles en el mercado en los más diversos proveedores.

35 Además se pueden emplear también mezclas de dos o más de los cauchos que se han mencionado anteriormente en la pieza parcial de elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención. Estas mezclas se denominan también mezclas de polímero de cauchos o combinados de caucho (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 375 a 377). Son combinados de caucho que se van a emplear preferentemente en la pieza parcial del elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención mezclas de NR como fase de matriz y BR como fase de caucho dispersa con partes de BR de 50 phr y BR como fase de matriz y SBR o CR como fase de caucho dispersa con partes de SBR o CR de hasta 50 phr.

40 De acuerdo con la invención se emplea de forma particularmente preferente para la pieza parcial de elastómero como caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental al menos caucho natural (NR) (CAS n.º 9006-04-6).

45 El caucho natural (NR) que se va a reticular con azufre elemental particularmente preferente de acuerdo con la invención para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención es químicamente un poliisopreno con un contenido de cis-1,4 de > 99 % con pesos moleculares medios de $2 \cdot 10^6$ a $3 \cdot 10^7$ g/mol. El NR se sintetiza por vía bioquímica, preferentemente en la planta de cultivo *Hevea brasiliensis*. Los cauchos naturales están disponibles en el mercado por ejemplo como productos de la serie de productos SMR (Standard Malaysian Rubber) en Pacidunia Sdn. Bhd o la serie de productos SVR (Standard Vietnamese Rubber) de Phu An Imexco. Ltd. (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 331 a 338).

55 En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención caucho de EPDM (CAS n.º 25038-36-2). En el caso del EPDM se trata de polímeros que se preparan mediante terpolimerización de etileno y mayores proporciones de propileno así como algunos % en peso de un tercer monómero con estructura de dieno. A este respecto, el monómero de dieno facilita los dobles enlaces para la posterior vulcanización. Como monómeros de dieno se usan sobre todo cis, cis-1,5-ciclooctadieno (COD), exo-diciclopentadieno (DCP), endo-diciclopentadieno (DEPC), 1,4-hexadieno (HX), 5-etiliden-2-norboreno (ENB) y también vinil-norboreno (VNB).

65 Se prepara el caucho de EPDM de forma conocida mediante polimerización de una mezcla de eteno y propeno así como un dieno en presencia de sistemas de catalizador de Ziegler-Natta, tales como, por ejemplo, compuestos de

vanadio con cocatalizadores de organoaluminio o sistemas de catalizador de metalloceno (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 144 a 146). Por norma general se polimeriza una mezcla de más del 25 % en peso de eteno, más del 25 % en peso de propeno y del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso de un dieno no conjugado tal como biciclo-(2.2.1)-heptadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-diciclopentadieno, 5-etilidennorboreno y también vinilnorboreno (VNB).

Los cauchos de EPDM para la pieza parcial de elastómero están disponibles, por ejemplo, como productos de la serie de productos de la marca Keltan® en Lanxess Deutschland GmbH o se pueden preparar también según métodos habituales para el experto en la materia.

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero caucho de estireno-butadieno SBR (CAS n.º 9003-55-8) para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención. Por cauchos de SBR se entiende cauchos a base de estireno y 1,3-butadieno y, en concreto, tanto cauchos de SBR en solución, abreviados como "L-SBR", como cauchos de SBR de emulsión, abreviados como E-SBR (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 508 a 512, F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2006 páginas 93 a 107, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 2: Industrial Polymers and Syntheses", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, página 243 a 244, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 4: Applications of Polymers", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2009, página 275 a 278).

Por L-SBR para la pieza parcial de elastómero se entiende cauchos que se preparan en un proceso de solución a base de estireno y 1,3-butadieno. El contenido en estireno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 al 50 % en peso, de forma particularmente preferente en el intervalo del 10 al 40 % en peso. El contenido en butadieno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 50 al 95 % en peso, de forma particularmente preferente en el intervalo del 60 al 90 % en peso. El contenido en grupos vinilo en el butadieno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 10 al 90 % en peso, el contenido en dobles enlaces de posición 1,4-trans se encuentra preferentemente en el intervalo del 20 al 80 % en peso y el contenido en dobles enlaces de posición 1,4-cis es complementario a la suma de grupos vinilo y dobles enlaces de posición 1,4-trans. En particular, la preparación de estos cauchos de estireno-butadieno se realiza mediante polimerización en solución aniónica, es decir, mediante un catalizador a base de metal alcalino o alcalinotérreo en un disolvente orgánico.

Habitualmente, los monómeros polimerizados y las diferentes configuraciones de butadieno están distribuidos estadísticamente en el polímero para la pieza parcial de elastómero. También los cauchos con estructura formada a modo de bloques que se denominan caucho integral se deben incluir de acuerdo con la invención en la definición de L-SBR (A) (K.-H. Nordsiek, K.-H. Kiepert, GAK Kautschuk Gummi Kunststoffe 33 (1980), n.º 4, 251-255).

Por L-SBR para la pieza parcial de elastómero se debe entender de acuerdo con la invención cauchos tanto lineales como ramificados o modificados con grupos terminales. Por ejemplo se mencionan estos tipos en el documento DE 2 034 989 A1. Como agente ramificante se emplea preferentemente tetracloruro de silicio o tetracloruro de estaño.

Por E-SBR para la pieza parcial de elastómero se entiende cauchos que se preparan mediante polimerización en emulsión por radicales a base de estireno y butadieno. El contenido en estireno introducido mediante polimerización se encuentra preferentemente en el intervalo del 15 al 40 % en peso. En función de la temperatura de polimerización se diferencia entre procedimientos de polimerización en caliente y en frío. Como iniciador se emplean persulfatos de metal alcalino o peróxidos orgánicos con agentes reductores. Las emulsiones resultantes del proceso de polimerización se tratan para el empleo hasta dar el caucho sólido.

Se puede emplear tanto E-SBR como L-SBR en los componentes de elastómero para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención también en forma diluida con aceite. Diluido con aceite en el sentido de la presente invención significa que se incluyen mediante mezcla aceites durante el proceso de preparación en caucho. Los aceites sirven como plastificantes. A este respecto se aplican aceites conocidos por el experto en la materia y habituales en la industria. Se prefieren los que contienen de pocos a ningún hidrocarburo poliaromático. Son adecuados TDAE Treated Distillate Aromatic Extract), MES (Mild Extraction Solvate) y aceites nafténicos.

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención polibutadieno (BR) (CAS n.º 9003-17-2). El polibutadieno (BR) comprende en particular dos clases diferentes de tipo de polibutadieno. La primera clase presenta un contenido de 1,4-cis de al menos el 90 % y se prepara con ayuda de catalizadores de Ziegler/Natta a base de metales de transición. Preferentemente se emplean sistemas de catalizador a base de Ti, Ni, Co y Nd (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volumen E 20, páginas 798 a 812; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol 23 A, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, páginas 239-364). La temperatura de transición vítrea de

esos polibutadienos se encuentra preferentemente en ≤ -90 °C (determinada mediante DSC).

La segunda clase de tipo de polibutadieno se prepara con catalizadores de Li y presenta contenidos de vinilo del 10 % al 80 %. Las temperaturas de transición vítrea de estos cauchos de polibutadieno se encuentran en el intervalo de -90 °C a 20 °C (determinadas mediante DSC).

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención poliisopreno (IR). El poliisopreno (CAS n.º 9003-31-0) o caucho de isopreno es la variante producida de forma artificial del caucho natural. Se diferencia del mismo en primera línea por la menor pureza química. Esto se debe a que los catalizadores empleados para la polimerización poseen una menor efectividad que las enzimas de origen natural. La pureza de caucho natural (NR) se encuentra en más del 99,9 %, mientras que en los IR preparados de forma artificial alcanza solo aproximadamente el 92-97 %, en función del catalizador empleado. El poliisopreno (IR) tiene normalmente un contenido de 1,4-cis de al menos el 70 %. Se prepara el IR sintéticamente tanto mediante catalizadores de litio como con ayuda de catalizadores de Ziegler/Natta, preferentemente con catalizadores de titanio y neodinio Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, tomo E 20, páginas 822 a 840; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, páginas 239-364).

También se incluye en IR 3,4-poliisopreno que presenta temperaturas de transición vítrea en el intervalo de -20 a +30 °C.

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). El NBR (CAS n.º 9003-18-3) se obtiene mediante copolimerización por radicales de 1,3-butadieno y acrilonitrilo en relaciones de masa de aproximadamente 50:50 a 85:15. Su preparación se realiza en emulsión acuosa. En función de la temperatura de polimerización se diferencia entre procedimientos de polimerización en caliente y en frío. Como iniciador se emplean persulfatos de metal alquino o peróxidos orgánicos con agente reductor. Las emulsiones resultantes del proceso de polimerización se tratan para el empleo hasta dar el caucho sólido (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 28-29, F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 107 a 122, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 2: Industrial Polymers and Syntheses", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, página 244 a 245, H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 4: Applications of Polymers", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2009, página 275 a 278).

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental en el elemento compuesto de acuerdo con la invención caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR). El H-NBR (CAS n.º 308068-83-9) se prepara a través de hidrogenación completa o parcial de NBR en solución no acuosa empleando catalizadores especiales (por ejemplo, complejos de piridina-cobalto o complejos de rodio, rutenio, iridio o paladio) (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 30).

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR). El XNBR se prepara a través de terpolimerización de butadieno, acrilonitrilo y ácido acrílico o ácido metacrílico. La parte del ácido carboxílico se encuentra en el intervalo del 1 al 7 % en peso (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 112). El XNBR se puede obtener por ejemplo como Krynac® X 740 en el Lanxess Deutschland GmbH, Colonia.

En una forma de realización preferida alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención caucho de butilo (IIR), en particular caucho de isobuteno/isopreno (CAS n.º 9010-85-9). El caucho de butilo se prepara a través de una copolimerización a partir de isopreno e isobutileno (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 69 a 71).

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención caucho de halobutilo (XIIR), en particular caucho de cloro- (CIIR) o bromobutilo (BIIR), (CAS n.º 68441-14 -5). El caucho de clorobutilo (CIIR) (CAS n.º 68081-82-3) se prepara mediante la introducción de gas de cloro en una solución de caucho de butilo (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 75). El caucho de bromobutilo (BIIR) se prepara mediante tratamiento de caucho de butilo en solución con bromo (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 66 a 67).

En una forma de realización preferente alternativa se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención policloropreno (CR). El policloropreno (CAS n.º 9010-98-4) se prepara a partir de cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), dado el caso

5 en presencia de diclorobutadieno o azufre como comonómeros en una polimerización en emulsión. Mediante el uso de reguladores especiales tales como mercaptanos, por ejemplo, n-dodecil mercaptano o disulfuro de xantógeno durante la polimerización se pueden preparar los denominados tipos de mercaptano-CR o tipos disulfuro de xantógeno-CR que se pueden reticular con óxidos de metal, aceleradores de la vulcanización y azufre. En este sentido se pueden emplear sistemas de acelerador especial, en particular tioureas (ETU, DBTU, TBTU, DETU, MTT) (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 78 a 81; F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2006 página 15 a 163).

10 Preferentemente se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención al menos uno del grupo caucho natural (NR), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno-butadieno (SBR), en particular E-SBR, caucho de polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho de butilo, en particular caucho de isobuteno/isopreno (IIR), caucho de halobutilo (XIIR), en particular caucho de cloro- o bromobutilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR) y policloropreno (CR) o mezclas de dos o más de los cauchos que se han mencionado anteriormente.

20 De forma particularmente preferente se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención al menos un caucho del grupo caucho natural (NR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno/butadieno (SBR), caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XN-BR), policloropreno (CR), caucho de nitrilo (NBR) y polibutadieno (BR) o mezclas de dos o más de los cauchos que se han mencionado anteriormente.

25 De forma muy particularmente preferente se emplea como caucho que se va a reticular con azufre elemental para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención al menos un caucho del grupo caucho natural (NR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno/butadieno (SBR), caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XN-BR) y el polibutadieno (BR) o mezclas de dos o más de los cauchos que se han mencionado anteriormente.

30 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho natural (NR).

35 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM).

40 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de estireno/butadieno (SBR).

45 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de polibutadieno (BR).

En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental poliisopreno (IR).

50 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental de butilo (IIR).

55 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de halobutilo (XIIR).

60 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de nitrilo (NBR).

En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR).

65

En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR).

- 5 En una forma de realización muy particularmente preferente de la presente invención se emplea para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como caucho que se va a reticular con azufre elemental caucho de policlороreno (CR).

10 Los cauchos que se van a emplear para la pieza parcial de elastómero están presentes en una forma de realización de la presente invención en forma no funcionalizada. En formas de realización alternativas de la presente invención se puede continuar mejorando la adherencia de elemento compuesto cuando se funcionalice el caucho, en particular mediante incorporación de grupos hidroxilo, grupos carboxilo o grupos anhídrido de ácido.

15 **Azufre elemental**

De acuerdo con la invención se añade al caucho para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención como reticulante/vulcanizador azufre elemental (CAS n.º 7704-34-9). El mismo se emplea como azufre soluble o insoluble, preferentemente como azufre soluble.

- 20 Por azufre soluble se entiende la única forma estable a temperaturas habituales, el ciclooctaazufre amarillo, denominado también azufre S₈ o α-azufre, que se compone de cristales rómbicos típicos y que es soluble en sulfuro de carbono. Así se disuelven a 25 °C en 100 g de CS₂ 30 g de α-S (entrada "azufre" del Online Römpp Chemie Lexikons, situación en agosto de 2004, Georg Thieme Verlag Stuttgart).

- 25 Por azufre insoluble se entiende una modificación de azufre que no tiende al denominado eflorescimiento en la superficie de mezclas de caucho. Esta modificación de azufre especial es insoluble en el 60-95 % en sulfuro de carbono.

30 En una forma de realización preferente alternativa se añade además de azufre elemental al caucho de la pieza parcial de elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención al menos un denominado donador de azufre. Estos donadores de azufre que se van a emplear adicionalmente pueden disponer o no de efecto de aceleración en relación con la vulcanización. Son donadores de azufre que se van a emplear preferentemente sin efecto de aceleración ditiomorfolina (DTDM) o disulfuro de caprolactama (EPC). Son donadores de azufre que se van a emplear preferentemente con efecto de aceleración 2-(4-morfolinoditio)benzotiazol (MBSS), disulfuro de tetrametiluram (TMTD), disulfuro de tetraetiluram (TETD) o tetrasulfuro de dipentametiluram (DPTT) (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Heiberg 2004, página 472 o F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 309 a 310).

35 Se emplea azufre elemental y, en formas de realización preferentes, dado el caso donador de azufre que se va a emplear adicionalmente en la mezcla de caucho que se va a emplear para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad total en el intervalo de 0,1 a 15 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,1 a 10 partes en peso en relación con 100 partes en peso del caucho del componente de elastómero. Si se emplean dos o más cauchos como componente de elastómero en la pieza parcial de elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención, entonces la suma de todos los cauchos sirve de base para las indicaciones que se han mencionado anteriormente en partes en peso. Esto se aplica en lo sucesivo también para todas las demás indicaciones de cantidades para los demás componentes de un componente de elastómero que se va a emplear de acuerdo con la invención para la producción de un elemento compuesto de acuerdo con la invención.

- 40 En una forma de realización preferente de acuerdo con la invención se puede añadir al caucho en la pieza parcial de elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención como aditivo al menos un acelerador de la vulcanización que es adecuado para la vulcanización con azufre con azufre elemental. Se mencionan aceleradores de la vulcanización correspondientes en J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 514-515, 537-539 y 586-589.

45 Son aceleradores de la vulcanización preferentes de acuerdo con la invención xantogenatos, ditiocarbamatos, disulfuro de tetrametiluram, tiuramos, tiazoles, derivados de tiourea, derivados de amina tales como tetramina, sulfenimida, piperazina, carbamatos de amina, sulfenamidas, derivados de ácido ditiiofosfórico, derivados de bisfenol o de triazina.

50 Son aceleradores de la vulcanización particularmente preferentes de acuerdo con la invención benzotiacil-2-ciclohexil-sulfenamida (CBS), benzotiacil-2-terc-butilsulfenamida (TBBS), benzotiacil-2-diciclohexilsulfenamida (DCBS), 1,3-dietiltioura (DETU), 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y sus sales de cinc (ZMBT), ditiocarbamato de dimetilo de cobre (CDMC), benzotiacil-2-sulfenmorfolida (MBS), benzotiacildiciclohexilsulfenamida (DCBS), disulfuro de 2-mercaptobenzotiazol (MBTS), disulfuro de dimetildifeniltiuram (MPTD), disulfuro de tetrabenciltiuram (TBZTD) monosulfuro de tetrametiluram (TMTM), tetrasulfuro de dipentametiluram (DPTT), disulfuro de tetra-iso-

butiltiuram (IBTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), ditiocarbamato de N-dimetilo de cinc (ZDMC), ditiocarbamato de N-dietilo de cinc (ZDEC), ditiocarbamato de N-dibutilo de cinc (ZDBC), ditiocarbamato de N-etilfenilo de cinc (ZEBC), ditiocarbamato de dibencilo de cinc (ZBEC), ditiocarbamato de diisobutilo de cinc (ZDiBC), ditiocarbamato de N-pentametileno de cinc (ZPMC), ditiocarbamato de N-etilfenilo de cinc (ZEPC), 2-mercaptobenzotiazol de cinc (ZMBT), etilentiourea (ETU), ditiocarbamato de dietilo de telurio (TDEC), dietiltiourea (DETU), N,N-etilen-tiourea (ETU), difeniltiourea (DPTU), trietiltrimetiltriuramina (TTT); N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenimida (TBSI); 1,1'-ditiobis (4-metilpiperazina); carbamato de hexameten diamina (HMDAC); benzotiacil-2-terc-butilsulfenamida (TOBS), N,N'-dietiltiocarbamil-N'-ciclohexilsulfenamida (DETCS), N-oxidietilen-ditiocarbamil-N'-oxidietilensulfenamida (OTOS), 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (bisfenol S), xantogenato de isopropilo de Zn (ZIX), sales de selenio, telurio, plomo, cobre y metal alcalino de ácidos ditiocarbamínicos; N-pentametilenditiocarbamato de pentametenamónio; derivados de ácido ditiofosfórico; ciclohexiletilamina; dibutilamina; polietilenpoliaminas o polietilenpoliminas, en particular trielentetramina (TETA).

Los aceleradores de la vulcanización se usan preferentemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 15 partes en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso en relación con 100 partes en peso del caucho el componente de elastómero en la pieza parcial de elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención.

En una forma de realización preferente de acuerdo con la invención se añade al caucho en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención como aditivo óxido de cinc y ácido esteárico u óxido de cinc y ácido 2-etilhexanoico o estearato de cinc. El empleo del óxido de cinc se realiza como activador para la vulcanización con azufre. El experto en la materia tiene la posibilidad sin gran complejidad de elegir una cantidad adecuada. En caso de que se emplee el óxido de cinc en una dosificación ligeramente mayor, esto conduce a una mayor configuración de enlaces monosulfídicos y, por tanto, a una resistencia al envejecimiento mejorada del componente de caucho. En el caso del empleo de óxido de cinc, el componente de caucho de acuerdo con la invención contiene además ácido esteárico (ácido octadecanoico). El experto en la materia conoce el mismo porque posee un amplio espectro de acción en la tecnología de los cauchos. Así, una de sus acciones consiste en que conduce a una dispersión mejorada de los aceleradores de la vulcanización en el componente de elastómero. Además se produce una complejación con iones cinc en el marco de la vulcanización con azufre. Como alternativa al ácido esteárico se puede emplear también ácido 2-etilhexanoico.

Preferentemente se emplea el óxido de cinc (CAS n.º 1314-13-2) en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 15 partes en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad en el intervalo de 1 a 7,5 partes en peso, de forma muy particularmente preferente en una cantidad en el intervalo de 1 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero.

Preferentemente se emplea ácido esteárico (CAS n.º 57-11-4) o ácido 2-etilhexanoico (CAS n.º 149-57-5) en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 7 partes en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad en el intervalo de 0,25 a 7 partes en peso, de forma muy particularmente preferente en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 5 partes en peso en relación con 100 partes en peso del caucho en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero.

Como alternativa o, sin embargo, también adicionalmente a la combinación de óxido de cinc y ácido esteárico se puede emplear estearato de cinc (CAS n.º 557-05-1) en una forma de realización preferente. En este caso se emplea habitualmente una cantidad en el intervalo de 0,25 a 5 partes en peso, de forma particularmente preferente una cantidad en el intervalo de 1 a 3 partes en peso, en cada caso en relación con 100 partes en peso del caucho en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero. Como alternativa al estearato de cinc se puede emplear también la sal de cinc del ácido 2-etilhexanoico.

En una forma de realización preferente alternativa se puede llevar a cabo, aparte de con el azufre elemental, la reticulación del al menos un caucho en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero del elemento compuesto de acuerdo con la invención también como reticulación mixta con azufre-peróxido.

Además, el componente de elastómero para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención contiene, en una forma de realización preferente, al menos otro componente de la serie cargas, agentes de masticación, plastificantes, principios activos de procesamiento, agentes protectores frente al UV o al ozono, agentes de pegajosidad, pigmentos o colorantes, propelentes, agentes ignífugos, agentes de desmoldeo, portadores de resistencia y sistemas de adherencia.

En el caso del empleo de cargas en el componente de elastómero para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos una carga de la serie ácido silícico, negro de humo, silicatos, óxidos o cargas orgánicas, en particular ácido silícico y/o negro de humo.

El ácido silícico (CAS n.º 7631-86-9) o "silíce" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, "Silica", página 635-645) se emplea en particular como ácido silícico pirógeno (ibid. Página 635-642) o como ácido silícico precipitado (ibid. 642-645), prefiriéndose de acuerdo

con la invención el ácido silícico precipitado. Los ácidos silícicos precipitados tienen una superficie específica de 5 a 1000 m²/g determinada según BET, preferentemente una superficie específica de 20 a 400 m²/g. Se obtienen mediante tratamiento de vidrio soluble con ácidos inorgánicos, empleándose preferentemente ácido sulfúrico. Los ácidos silícicos pueden estar presentes en una forma de realización también como óxidos mixtos con otros óxidos de metal, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti. De acuerdo con la invención se emplean preferentemente ácidos silícicos con superficies específicas de 5 a 1000 m²/g, más preferentemente de 20 a 400 m²/g, determinadas en cada caso según BET de forma análoga a la norma DIN ISO 9277:2003-05.

Los negros de humo (CAS n.º 1333-36-4) que se van a emplear en una forma de realización como cargas en el componente de elastómero para la pieza parcial de elastómero en la pieza compuesta de acuerdo con la invención así mismo son conocidos por el experto en la materia (véanse las entradas "carbon" o "carbon black" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 5 página 95-158). Se preparan preferentemente según el procedimiento de negro de gas, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico y se denominan según la nueva nomenclatura de ASTM (ASTM D 1765 y D 2516) como N 110, N 115, N 121, N 125, N 212, N 220, N 231, N 234, N 242, N 293, N 299, S 315, N 326, N 330, N 332, N 339, N 343, N 347, N 351, N 375, N 472, N 539, N 550, N 582, N 630, N 642, N 650, N 660, N 683, N 754, N 762, N 765, N 772, N 774, N 787, N 907, N 908, N 990, N 991 S 3 etc. Los negros de humo que se van a emplear como cargas poseen preferentemente superficies BET en el intervalo de 5 a 200 m²/g, determinadas de forma análoga a la norma DIN ISO 9277:2003-05.

Son otras cargas preferentes que se pueden emplear en el componente de elastómero para la pieza parcial de elastómero en la pieza compuesta de acuerdo con la invención las del grupo de los silicatos sintéticos, en particular silicato de aluminio, de los silicatos de metal alcalinotérreo, en particular silicato de magnesio o silicato de calcio, preferentemente en cada caso con superficies BET determinadas en analogía en la norma DIN ISO 9277:2003-05 en el intervalo de 20 a 400 m²/g y diámetros de partícula primaria en el intervalo de 5 a 400 nm, silicatos naturales, en particular caolín o tierra de diatomeas y otros ácidos silícicos de origen natural, de los óxidos de metal, en particular óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de calcio, de los carbonatos de metal, en particular carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de cinc, de los sulfatos de metal, en particular sulfato de calcio, sulfato de bario, de los hidróxidos de metal, en particular hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, de las fibras de vidrio o productos de fibra de vidrio (listones, barras o microesferas de vidrio), de los termoplásticos, en particular poliamida, poliéster, aramida, policarbonato, 1,2 polibutadieno sindiotáctico o trans-1,4-polibutadieno, así como celulosa, derivados de celulosa o almidón.

En el caso del empleo de agente de masticación adicionales en el componente de elastómero para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos un agente de masticación de la serie tiofenoles, sales de cinc de tiofenol, disulfuros aromáticos sustituidos, peróxidos, derivados de ácido tiocarboxílico, compuestos nitrosos, derivados de hidracina, poróforos (agentes propelentes) o complejos de metal, en particular hemiporfiracina de hierro, ftalocianina de hierro, acetoni acetato de hierro o su sal de cinc (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 1 a 2). El funcionamiento de los agentes de masticación se describe en el documento EP 0 603 611 A1.

En el caso del empleo de plastificantes adicionales en el componente de elastómero para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se prefiere al menos un plastificante de la serie aceites minerales parafínicos, aceites minerales nafténicos, aceites minerales aromáticos, ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, poliésteres, fosfatos, éteres, tioéteres, grasas naturales o aceites naturales (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2006, página 329 a 337).

En el caso del empleo de principios activos de procesamiento adicionales en el componente de elastómero para la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos un principio activo de procesamiento del grupo ácidos grasos, derivados de ácido graso, ésteres de ácido graso, alcoholes grasos y factis (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2006, página 337 a 338). El factis, conocido también como caucho de aceite, es un material de tipo caucho que se produce mediante reticulación de aceites minerales y vegetales insaturados, en Europa sobre todo de aceite de colza, aceite de semilla de colza o de ricino así como en América adicionalmente de aceite de soja. Para esto véase también <http://de.wikipedia.org/wiki/Faktis>.

En el caso del empleo de agentes protectores frente a envejecimiento, UV y ozono adicionales en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en la pieza compuesta se emplea preferentemente al menos un agente protector contra envejecimiento, UV y ozono del grupo estabilizantes de UV, en particular negro de humo, siempre que no se haya empleado ya como carga, o dióxido de titanio, ceras protectoras de ozono, aditivos que descomponen hidroperóxidos (tris-nonilfenil-fosfito), estabilizantes de metales pesados, fenoles sustituidos, diarilaminas, p-fenilendiamina sustituidas, compuestos mercaptánicos heterocíclicos, ceras de parafina, ceras microcristalinas y parafenilendiaminas (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 338 a 344).

En el caso del empleo de resinas de agente de pegajosidad adicionales en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en la pieza compuesta se emplea preferentemente al menos una resina de agente de pegajosidad del grupo resina natural, resina de hidrocarburo y resina de fenol (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 345 a 346).

5 En el caso del empleo de pigmentos y colorantes adicionales en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos un pigmento colorante del grupo dióxido de titanio, siempre que no se haya empleado ya como agente protector frente a UV, litopones, óxido de cinc, óxido de hierro, azul ultramarino, óxido de cromo, sulfuro de antimonio y colorantes orgánicos (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 345).

15 En el caso del empleo de agentes propelentes adicionales en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos un agente propelente del grupo bencenosulfhidracida, dinitrosopentametilentetramina y azodicarbonamida (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 346).

20 En el caso del empleo de agentes ignífugos adicionales en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos un agente ignífugo del grupo óxido de aluminio hidrato, agentes ignífugos halogenados y agentes ignífugos que contienen fósforo (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 346).

25 En el caso del empleo de agentes de desmoldeo en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos un agente de desmoldeo del grupo ácidos grasos y oleicos saturados y parcialmente insaturados o sus derivados, en particular ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos, alcoholes grasos y amidas de ácidos grasos. En el caso de la aplicación de los agentes de desmoldeo sobre la superficie del molde se pueden emplear preferentemente productos a base de compuestos de silicona de bajo peso molecular, productos a base de fluoropolímeros así como productos a base de resinas fenólicas.

35 En el caso del empleo de portadores de resistencia (fibras) en el componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención para reforzar los vulcanizados se emplea preferentemente al menos un portador de resistencia en forma de fibras a base de vidrio, de acuerdo con el documento US-A-4.826.721 o cuerdas, tejidos, fibras de poliamidas alifáticas o aromáticas (Nylon®, Aramid®), de poliésteres o de productos de fibra natural. Se pueden emplear tanto fibras cortas como fibras sin fin (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 498 y 528). Se encuentra una enumeración ilustrativa de portadores de resistencia habituales en la industria del caucho por ejemplo en F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 823 a 827.

45 Las formas de manifestación incluidas de acuerdo con la invención del componente de elastómero de la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención son vulcanizados esponjados, caucho celular o también caucho esponjoso (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 322-323 y 618). Los vulcanizados esponjados se producen preferentemente con ayuda de agentes propelentes.

50 Preferentemente, el componente de elastómero que se va a reticular con azufre, que se va a emplear para el procedimiento de conformación de acuerdo con la invención de la pieza parcial de elastómero en el elemento compuesto de acuerdo con la invención de al menos un caucho, azufre y dado el caso otros constituyentes se procesan mediante el proceso del denominado procesamiento de mezcla con ayuda de una mezcladora interna o un tren de laminación hasta dar una mezcla de caucho con capacidad de vulcanización y se prepara con ello para el procedimiento de conformación en sí. En este procesamiento de mezcla se mezclan los constituyentes de las mezclas de caucho para el componente de elastómero íntimamente entre sí. En principio se puede realizar la preparación de la mezcla de manera discontinua mediante mezcladora interna o tren de laminación o de manera continua mediante extrusora (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 275 y 315 a 318).

60 **Componente de poliamida**

65 La poliamida que se va a emplear para el componente de poliamida del elemento compuesto de acuerdo con la invención se prepara preferentemente a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, a partir de un ácido ω-aminocarboxílico o a partir de una lactama. Son poliamidas que se van a emplear preferentemente PA6, PA66, PA610 (CAS n.º 9011-52-3), PA88, PA612 (CAS n.º 26098-55-5), PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11 (CAS n.º 25035-04-5), PA1014, PA1212 o PA12 (CAS n.º 24937-16-4). De forma particularmente preferente de acuerdo con la invención se emplea para la masa de moldeo

de poliamida que se va a emplear en el proceso de moldeo por inyección de dos componentes PA6 o PA66 (CAS n.º 32131-17-2), en particular PA6 (CAS n.º 25038-54-4). La preparación de las poliamidas es estado de la técnica. Evidentemente se pueden emplear, no obstante, también copoliamidas basadas en las poliamidas que se han mencionado anteriormente.

5 Para la preparación de las poliamidas se ha dado a conocer una pluralidad de formas de proceder, empleándose en función del producto final deseado diferentes constituyentes monoméricos, distinto a reguladores de cadena para ajustar un peso molecular pretendido o incluso monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores que se pretenden más adelante. Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación del componente de poliamida que se va a emplear en el elemento compuesto de acuerdo con la invención transcurren preferentemente a través de la policondensación en masa fundida o a través de la poliadición de lactamas correspondientes. Entre las reacciones de poliadición de lactamas se cuentan la polimerización de lactama hidrolítica, la alcalina, la aniónica activada así como la catiónica. La preparación de poliamidas mediante policondensación térmica así como por polimerización de lactamas se conoce por el experto, véase entre otros Nylon Plastics Handbook, Hanser-Verlag München 1995, páginas 17-27 y Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, München 1998, páginas 22-57.

20 Son poliamidas que se van a emplear preferentemente de acuerdo con la invención para el componente de poliamida del elemento compuesto poliamidas alifáticas parcialmente cristalinas que se pueden preparar partiendo de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes. La identificación de las poliamidas en el marco de la presente invención se corresponde con la norma internacional, indicando la primera o las primeras cifras el número de átomos de C de la diamina de partida y la última o últimas cifras el número de átomos de C del ácido dicarboxílico. En caso de que se mencione solo un número, esto significa que se ha partido de un ácido α,ω -aminocarboxílico o de la lactama derivada de esto; por lo demás se hace referencia a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, páginas 272 y siguientes, VDI-Verlag, 1976. De acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519 A1, las poliamidas parcialmente cristalinas poseen una entalpía en fusión de más de 25 J/g, medida con el método de DSC de forma análoga a la norma ISO 11357 en el segundo calentamiento e integración del pico de fusión. Se diferencian por ello de las poliamidas semicristalinas que tienen una entalpía de fusión en el intervalo de 4 a 25 J/g, medida con el método DSC de forma análoga a la norma ISO 11357 en el segundo calentamiento e integración del pico de fusión y de las poliamidas amorfas con una entalpía de fusión de menos de 4 J/g, medida con el método DSC de forma análoga a la norma ISO 11357 en el segundo calentamiento e integración del pico de fusión.

35 Como eductos para la preparación de la pieza parcial basada en poliamida de la pieza compuesta se consideran preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, de forma particularmente preferente ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, de forma particularmente preferente tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,9-nonandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los diaminodiclohexilmetanos isoméricos, diaminodiclohexilpropanos, bis-aminometil-ciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, ácidos aminocarboxílicos, en particular ácidos aminocaproicos o las correspondientes lactamas. Quedan incluidas copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

45 Se prefieren en particular poliamida 6 (PA-6), poliamida 66 (PA-66) o caprolactama como copoliamidas que contienen comonómero, de forma muy particularmente preferente copoliamidas alifáticas, parcialmente cristalinas, estadísticas, en particular PA 6/66.

50 La ϵ -caprolactama (CAS n.º 105-60-2) se usa preferentemente, entre otras cosas, para la preparación de poliamida. A partir de ciclohexanona se prepara mediante reacción con el hidrógeno sulfato o el clorhidrato de la hidroxilamina en primer lugar ciclohexanonoxima. La misma se convierte mediante una trasposición de Beckmann en ϵ -caprolactama.

55 El adipato de hexametilendiamina (CAS n.º 3323-53-3) es el producto de reacción de ácido adípico y hexametilendiamina. Se usa entre otras cosas también como producto intermedio en la preparación de poliamida 66. El nombre común sal de AH se deriva de las letras iniciales de las sustancias de partida. Se puede obtener PA6 y/o PA 66 parcialmente cristalina que se va a emplear de acuerdo con la invención, por ejemplo con la denominación Durethan® en Lanxess Deutschland GmbH, Colonia, Alemania.

60 Evidentemente se pueden emplear también mezclas de estas poliamidas, siendo discrecional la relación de mezcla. Además pueden estar contenidas partes de masas de moldeo de poliamida recicladas y/o reciclados de fibras en el componente de poliamida.

65 Asimismo se pueden usar también mezclas de distintas poliamidas, suponiendo una suficiente compatibilidad. El experto en la materia conoce combinaciones de poliamida compatibles. Son combinaciones de poliamida que se van a emplear preferentemente PA6/PA66, PA12/PA1012, PA12/1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 o PA610/PA12 así como combinaciones correspondientes con PA11, de forma particularmente preferente PA6/PA66. En caso de duda se pueden establecer las combinaciones compatibles mediante ensayos rutinarios.

En lugar de poliamidas alifáticas se puede usar ventajosamente también una poliamida parcialmente aromática, cuya parte de ácido dicarboxílico procede en del 5 al 100 % en moles de ácido dicarboxílico aromático con 8 a 22 átomos de C y que posee preferentemente un punto de fusión de cristalita T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de al menos 250 °C, de forma particularmente preferente de al menos 260 °C y especialmente preferente de al menos 270 °C. Tales poliamidas se indican habitualmente con la adición T (= parcialmente aromática). Se pueden preparar a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, dado el caso con adición de un ácido ω -aminocarboxílico o la correspondiente lactama. Los tipos adecuados son preferentemente PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD se refiere a 2-metilpentametilendiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T así como copolicondensados de estos últimos tipos con una diamina alifática y un ácido dicarboxílico alifático o con un ácido ω -aminocarboxílico o una lactama. La poliamida parcialmente aromática se puede emplear también como combinado con otra poliamida, preferentemente con una poliamida alifática, de forma particularmente preferente con PA6, PA66, PA11 o PA12.

Otra clase adecuada de poliamidas son las poliamidas transparentes. Las mismas son en la mayoría de los casos amorfas, pero también pueden ser microcristalinas. Se pueden emplear en solitario o mezcladas con poliamidas alifáticas y/o parcialmente aromáticas, preferentemente mezcladas con PA6, PA66, PA11 o PA12. Para conseguir una buena adherencia no es importante el grado de la transparencia; en este caso es decisivo que el punto de transición vítrea T_g , medido en analogía a la norma ISO 11357-3, asciende al menos a 110 °C, preferentemente al menos a 120 °C, de forma particularmente preferente al menos a 130 °C y de forma particularmente preferente al menos a 140 °C. Son poliamidas transparentes preferentes:

- la poliamida de ácido 1,12-dodecanodioico y 4,4'-diaminodiclohexilmetano (PAPACM12), partiendo en particular de un 4,4'-diaminodiclohexilmetano con una parte de isómeros trans,trans del 35 al 65 %.
- la poliamida de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina,
- la poliamida de ácido isoftálico y 1,6-hexametilendiamina,
- la copoliamida de una mezcla de ácido tereftálico/ácido isoftálico y 1,6-hexametilendiamina, dado el caso en mezcla con 4,4'-diaminodiclohexilmetano,
- la copoliamida de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano de laurilactama o caprolactama,
- la (co)poliamida de ácido 1,12-dodecanodioico o ácido sebácico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano y dado el caso laurilactama o caprolactama,
- la copoliamida de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodiclohexilmetano y laurilactama o caprolactama,
- la poliamida de ácido 1,12-dodecanodioico y 4,4'-diaminodiclohexilmetano (con una parte reducida de isómeros trans,trans),
- la copoliamida de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico así como un homólogo de bis(4-aminociclohexil)metano sustituido con alquilo, dado el caso en mezcla con hexametilendiamina,
- la copoliamida de bis(4-amino-3-metil-5-etil-ciclohexil)metano, dado el caso junto con otra diamina, así como ácido isoftálico, dado el caso junto con otro ácido dicarboxílico,
- la copoliamida de una mezcla de m-xililendiamina y otra diamina, por ejemplo hexametilendiamina, así como ácido isoftálico, dado el caso junto con otro ácido dicarboxílico tal como por ejemplo ácido tereftálico y/o ácido 2,6-naftalendicarboxílico,
- la copoliamida de una mezcla de bis(4-amino-ciclohexil)metano y bis(4-amino-3-metil-ciclohexil)metano así como ácidos dicarboxílicos alifáticos con 8 a 14 átomos de C, así como
- poliamidas o copoliamidas de una mezcla que contiene ácido 1,14-tetradecanodioico así como una diamina aromática, arilalifática o cicloalifática.

Estas poliamidas transparentes se pueden variar sustancialmente mediante adición de otros componentes, preferentemente caprolactama, laurilactama o combinaciones de diamina/ácido dicarboxílico, o mediante sustitución parcial o completa de componentes de partida por otros componentes.

Las lactamas o los ácidos ω -aminocarboxílicos que se emplean como monómeros formadores de poliamida contienen de 4 a 19, preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono. De forma particularmente preferente se emplean ϵ -caprolactama, ácido ϵ -aminocaproico, capril-lactama, ácido ω -aminocaprílico, laurilactama, ácido ω -aminododecanoico y/o ácido ω -aminoundecanoico.

Son combinaciones preferentes de diamina y ácido dicarboxílico hexametilendiamina/ácido adípico, hexametilendiamina/ácido dodecanodioico, octametilendiamina/ácido sebácico, decametilendiamina/ácido sebácico, decametilendiamina/ácido dodecanodioico, dodecametilendiamina/ácido dodecanodioico y dodecametilendiamina/ácido 2,6-naftalendicarboxílico. Además se pueden emplear, no obstante, también todas las demás combinaciones, en particular decametilendiamina/ácido dodecanodioico/ácido tereftálico, hexametilendiamina/ácido adípico/ácido tereftálico, hexametilendiamina/ácido adípico/caprolactama, decametilendiamina/ácido dodecanodioico/ácido ω -aminoundecanoico, decametilendiamina/ácido dodecanodioico/laurilactama, decametilendiamina/ácido tereftálico/laurilactama o dodecametilendiamina/ácido 2,6-naftalendicarboxílico/laurilactama.

Las masas de moldeo de poliamida en el sentido de la presente invención son preparaciones de poliamidas para la preparación del componente de poliamida en el elemento compuesto de acuerdo con la invención que se han efectuado para mejorar las propiedades de procesamiento o para la modificación de las propiedades de uso. En una forma de realización preferente, estas masas de moldeo de poliamida contienen adicionalmente a la poliamida y al copolímero de polibutadieno líquido al menos una de las siguientes adiciones

- 5
- a) otros polímeros en la función como modificadores de la resistencia a impacto, ABS (ABS = acrilonitrilo-butadieno-estireno) o polifeniléneter. En este sentido se tiene que tener en cuenta que no tiene lugar inmersión alguna de fases, es decir, que la matriz de la masa de moldeo se forma a partir de poliamida o que está presente al menos una red interpenetrante. El experto en la materia sabe que la morfología de fases depende sobre todo de las partes en volumen de los polímeros individuales así como las viscosidades de masa fundida. Cuando el otro polímero posee una viscosidad de masa fundida claramente mayor que la poliamida, la poliamida forma la matriz también cuando está presente en menos del 50 por ciento en volumen de la parte de termoplástico, por ejemplo, en aproximadamente el 40 por ciento en volumen. Esto es relevante en particular en caso de combinados con polifeniléneter;
- 10
- b) sustancias de refuerzo en forma de fibras, en particular fibras de vidrio con corte transversal redondo o plano, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de acero inoxidable o triquita de titanato de potasio;
- 20
- c) cargas, en particular talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de circonio, óxido de aluminio, óxidos de hierro, sulfuro de cinc, grafito, disulfuro de molibdeno, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, negro de humo conductor, fibrillas de grafito, bolas macizas de vidrio, bolas huecas de vidrio o vidrio molido;
- 25
- d) plastificante, en particular éster del ácido *p*-hidroxibenzoico con 2 a 20 átomos de C en el componente de alcohol o amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente de amina, preferentemente amidas del ácido bencenosulfónico;
- 30
- e) pigmentos y/o colorantes, en particular negro de humo, óxido de hierro, sulfuro de cinc, dióxido de titanio, ultramarino, nigrosina, pigmentos de diyoperla o laminillas de metal;
- 35
- f) agentes ignífugos, en particular trióxido de antimonio, hexabromociclododecano, tetrabromobisfenol, boratos, fósforo rojo, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, cianurato de melamina y sus productos de condensación tales como melam, melem, melón, compuestos de melamina, en particular pirofosfato de melamina o polifosfato de melamina, polifosfato de amonio así como compuestos orgánicos de fósforo o sus sales, en particular difenolfosfato de resorcinol, éster de ácido fosfónico o fosfinatos de metal;
- 40
- g) coadyuvantes de procesamiento, en particular parafinas, alcoholes grasos, amidas de ácido graso, ésteres de ácido graso, ácidos grasos saponificados, ceras de parafina, montanatos, ceras de montana o polisiloxanos así como
- h) estabilizantes, en particular sales de cobre, sales de molibdeno, complejos de cobre, fosfitos, fenoles estéricamente impedidos, aminas secundarias, absorbedores de UV o estabilizantes HALS.
- 45
- El copolímero de polibutadieno líquido que se va a emplear de acuerdo con la invención en el componente de poliamida se incorpora de distinta manera en la poliamida o en el componente de poliamida de la pieza parcial de poliamida para la pieza compuesta. En una forma de realización preferente, el copolímero de polibutadieno líquido se añade durante la composición de las bases de moldeo de poliamida junto con los restantes aditivos a la poliamida o se añade como mezcla madre a la poliamida durante la composición o se suministra como mezcla con la masa de moldeo de poliamida, que se emplea en la mayoría de las veces como granulado, a través de un embudo dosificador a la unidad de inyección para el moldeo por inyección.
- 50
- En una forma de realización preferente alternativa se prepara la masa de moldeo de poliamida que contiene copolímero de polibutadieno en forma de una mezcla de granulado (mezcla seca, Dry Blend, véase: Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie, editado por B. Carlowitz, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, página 266) a partir de una masa de moldeo de poliamida que contiene copolímero de polibutadieno y otra masa de moldeo de poliamida que no contiene copolímero de polibutadieno y se obtiene con ello una masa de moldeo de poliamida con una concentración adaptada de copolímero de polibutadieno.
- 55
- En otra forma de realización preferente alternativa se mezcla una solución de copolímero de polibutadieno líquido a TA en un disolvente de acuerdo con una solución de la poliamida en un disolvente adecuado. Cuando partiendo de esta solución se destilan los disolventes, después del secado se obtiene la masa de moldeo de poliamida que contiene el copolímero de polibutadieno.
- 60
- 65
- De forma particularmente preferente de acuerdo con la invención se realiza la adición de copolímero de polibutadieno líquido a TA a la poliamida a través de un embudo dosificador en la unidad de inyección o durante la

composición junto con los restantes aditivos, de forma particularmente preferente durante la composición junto con los demás aditivos.

Procedimiento

5

Se producen piezas compuestas de acuerdo con la invención en una etapa o dos etapas a través de al menos un procedimiento de conformación, preferentemente de la serie extrusión, extrusión de lámina plana, soplado de lámina, moldeo por extrusión y soplado, coextrusión, calandrado, inyección, procedimientos de prensado, procedimientos de gofrado por inyección, procedimientos de moldeo por transferencia, procedimientos de moldeo por inyección con transferencia o moldeo por inyección o sus procedimientos especiales, en particular técnica de inyección con gas, de forma particularmente preferente mediante moldeo por inyección de varios componentes, de forma muy particularmente preferente mediante moldeo por inyección de dos componentes, denominado también moldeo por inyección 2K.

10

15

Por el procedimiento de conformación de la extrusión se entiende de acuerdo con la invención la producción continua de productos semi-elaborados de plástico, en particular de láminas, placas, tubos o perfiles. En el procedimiento de extrusión, la denominada extrusora, compuesta por tornillos sin fin y cilindro, presiona la masa de moldeo que se va a procesar, en la presente invención la masa de moldeo de poliamida, a presión de forma continua a través de una herramienta de moldeo. En la práctica se emplean extrusoras de tornillo, de dos tornillos o formas constructivas especiales. Con la selección de la herramienta de moldeo se ajusta la geometría deseada de corte transversal del extruido (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, volumen 28, *Plastics Processing*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, página 169 a 177).

20

25

En la extrusión de mezclas de caucho se produce después del paso a través de la herramienta de moldeo todavía la vulcanización. Aquí se diferencia entre procedimientos de vulcanización a presión y procedimientos de vulcanización sin presión (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 597 a 727). En el procedimiento de conformación de la coextrusión, las masas de moldeo de poliamida y masas de caucho se agrupan delante de la abertura de conformación para obtener después de la vulcanización del extruido una pieza compuesta de poliamida y elastómero (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, volumen 28, *Plastics Processing*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pág. 177). La coextrusión de masa de moldeo de poliamida y masa de caucho se puede realizar también de forma secuencial, es decir, de forma pospuesta (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 852 a 853). En la exposición y vulcanización después del procedimiento de extrusión de dos etapas, un perfil producido en una primera etapa de masa de moldeo de poliamida, por ejemplo, un tubo, se recubre con una masa de caucho y se vulcaniza dado el caso con presión. De forma correspondiente se procede con placas de masas de moldeo de poliamida (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 977a 978).

30

35

40

Con los procedimientos de conformación y extrusión de lámina plana, soplado de láminas, moldeo con soplado y extrusión, coextrusión, calandrado o inyección se pueden obtener láminas o laminados (Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie, editado por B. Carlowitz, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, página 422 a 480). Las poliamidas y mezclas de caucho que se van a reticular con azufre se pueden unir con este procedimiento hasta dar laminados multicapa y láminas multicapa. Dado el caso se vulcaniza el componente de caucho después de la producción de la lámina. Las láminas multicapa coextruidas son de gran importancia para la técnica de envasado.

45

50

En el procedimiento de prensado (moldeo por compresión) se producen en primer lugar a través de extrusión con posterior troquelado o corte piezas en bruto a partir de la mezcla de caucho no vulcanizada. Las piezas en bruto se introducen en las cavidades de una herramienta precalentada a la temperatura de vulcanización. Aplicando presión y calor se realiza la conformación hasta la geometría deseada de pieza conformada y comienza la vulcanización (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 729 a 738). En el moldeo por comprensión de termoplásticos se procede de manera análoga. Aquí se enfría la herramienta hasta el desmoldeo (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, volumen 28, *Plastics Processing*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, página 167).

55

El gofrado por inyección (Injection-Compression Molding) es un procedimiento especial del moldeo por inyección para la producción de piezas de plástico de alta precisión sin deformación. A este respecto, la masa fundida de plástico se inyecta solo con una fuerza de cierre reducida en la herramienta, lo que conduce a una ligera apertura de las mitades de la herramienta. Para rellenar toda la cavidad de la herramienta se aplica toda la fuerza de cierre y así se conforma definitivamente la pieza conformada.

60

65

(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, Vol. 28, *Plastics Processing*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, página 187). En el gofrado por inyección de caucho se procede de manera análoga al inyectarse la mezcla de caucho en una herramienta calentada a la temperatura de vulcanización. Con el cierre de la herramienta se realiza la conformación y la vulcanización (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 738 a 739).

En cuanto al procedimiento de moldeo por transferencia y el procedimiento de moldeo por inyección y transferencia véase F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, capítulo 12.3 y 12.4, página 740 a 753, y capítulo 12.5., página 753 a 755.

- 5 El moldeo por inyección, denominado también colada por inyección o procedimiento de moldeo por inyección es un procedimiento de conformación que se emplea sobre todo en el procesamiento de plásticos.

10 Con este procedimiento se pueden producir piezas conformadas que se pueden usar directamente de forma rentable sin procesamiento posterior con un gran número de piezas. Para esto, con una máquina de moldeo por inyección se plastifica el respectivo material polimérico en una unidad de inyección y se inyecta en una herramienta de moldeo por inyección. El espacio hueco, la cavidad de la herramienta, determina la forma de la pieza terminada. Se pueden producir actualmente piezas de algunas décimas de gramo hasta el mayor intervalo de kilogramos mediante moldeo por inyección (F. Johannaber, W. Michaeli, Handbuch Spritzgießen, 2ª edición, Carl Hanser Verlag München, 2004, página 506 a 523; Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik, editado por G. W. Ehrenstein, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, páginas 517 a 540).

20 En el moldeo por inyección de varios componentes se unen varios componentes en el procedimiento de moldeo por inyección hasta dar una pieza compuesta. En el moldeo por inyección de los componentes se usan 2 componentes en el procedimiento de moldeo por inyección hasta dar una pieza compuesta. Preferentemente se unen de acuerdo con la invención un componente de poliamida que contiene copolímero de polibutadieno y un componente de elastómero en el procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes hasta dar una pieza compuesta. El procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes se puede hacer funcionar tanto en un proceso de una etapa como en un proceso de dos etapas (F. Johannaber, W. Michaeli, Handbuch Spritzgießen, 2ª edición, Carl Hanser Verlag München, 2004, página 506 a 523; Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik, editado por G. W. Ehrenstein, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, página 517 a 540).

30 En el proceso de dos etapas, a partir de la masa de moldeo de poliamida que contiene copolímero de polibutadieno que se va a emplear de acuerdo con la invención se produce en primer lugar la pieza conformada termoplástica rígida en particular mediante uno de los procedimientos de procesamiento que se han mencionado anteriormente como preferentemente mediante moldeo por inyección. En caso necesario se puede almacenar esta pieza conformada termoplástica.

35 En otra etapa se expone la pieza conformada termoplástica con el componente de elastómero mediante uno de los procedimientos de procesamiento que se ha mencionado anteriormente, preferentemente mediante el moldeo por inyección y se expone a las condiciones de vulcanización del caucho.

40 La fabricación se puede realizar también con una máquina (proceso de una etapa), que dispone preferentemente de una placa de inversión o de un plato giratorio y/o a través de una técnica de herramienta correspondiente, preferentemente mediante correderas que liberan zonas con retardo en el tiempo de la cavidad para el segundo componente. En el caso del empleo de una máquina que dispone de una placa de inversión, un plato giratorio, una herramienta que dispone de una o varias correderas, habitualmente en un primer ciclo se produce un precursor de pieza moldeada a partir del componente de poliamida en una cavidad de la herramienta, la primera estación. Después de un movimiento de giro de la herramienta, o mediante técnica de traslación, el precursor de pieza moldeada se lleva a una segunda estación de inyección final geoméricamente modificada (por ejemplo, mediante la técnica de giro por un giro de 180° o 120° en herramientas de tres cavidades o mediante una técnica de válvula de cierre, un denominado procedimiento de Core-Back. En un segundo ciclo, la mezcla de caucho para la pieza parcial de elastómero, obtenible a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental se inyecta. Después de alcanzar la estabilidad de desmoldeo del componente de elastómero se puede desmoldear el elemento compuesto.

50 Las temperaturas de masa fundida de la poliamida que se va a emplear de acuerdo con la invención como componente termoplástico se encuentra preferentemente en el intervalo de 180 a 340 °C, de forma particularmente preferente en el intervalo de 200 a 300 °C. Las temperaturas de herramienta de los intervalos de atemperado termoplástico se encuentran preferentemente en el intervalo de 20 a 200 °C, de forma particularmente preferente en el intervalo de 60 a 180 °C. Las temperaturas de masa preferentes de la mezcla de caucho para la pieza parcial de elastómero, que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental, en el cilindro de plastificado se encuentran en el intervalo de 20 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 60 a 100 °C. Las temperaturas de vulcanización preferentes de componentes de elastómeros se encuentran en el intervalo de 120 a 220 °C, preferentemente en el intervalo de 140 a 200 °C. En una forma de realización preferente, después del moldeo del componente de elastómero de la cavidad de herramientas se realiza un atemperado. En sentido físico, atemperado significa que un cuerpo sólido se calienta a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión. Esto tiene lugar durante un cierto tiempo, de algunos minutos hasta algunos días. Debido a la mayor movilidad de los átomos se pueden compensar así defectos estructurales y se puede mejorar la estructura cristalina en el orden cercano y lejano. De este modo se puede evitar el proceso de la fusión y enfriamiento (extremadamente) lento para ajustar la estructura cristalina. Se realiza un atemperado en el sentido de la presente invención preferentemente a una temperatura de intervalo de 120 a 220 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo

de 140 a 200 °C.

Estos valores dependen considerablemente de la geometría de la pieza constructiva, en particular del espesor así como de la longitud del recorrido de flujo, del tipo y la ubicación de la configuración del punto de inyección, en particular canal caliente o frío, así como de los parámetros de material específicos. La fase de presión posterior se encuentra preferentemente en intervalos de 0 a 3000 bar con tiempos de presión posterior de 0 segundos hasta la apertura de la herramienta.

En una forma de realización preferente alternativa de la presente invención se fabrica la pieza compuesta a partir de una pieza parcial de poliamida y una pieza parcial de elastómero en el denominado moldeo por inyección de 2 componentes inversos (moldeo por inyección de 2K), es decir, en orden se fabrica en primer lugar el componente blando, después el componente duro, fabricándose la pieza parcial de poliamida a su vez a partir de la masa de moldeo de poliamida que contiene copolímero de polibutadieno que se va a emplear de acuerdo con la invención y la pieza parcial de elastómero a partir del caucho que se va a reticular en presencia de azufre libre.

Por tanto, en el moldeo por inyección de 2 componentes inverso se moldea por inyección y se vulcaniza la mezcla de caucho para la pieza parcial de elastómero, que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental, después se aplica mediante inyección la masa de moldeo de poliamida que contiene copolímero de polibutadieno que se va a emplear de acuerdo con la invención. Al igual que en el procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes (convencional), la fabricación se puede realizar en una máquina (proceso de una etapa) que preferentemente dispone de una placa de inversión o un plato giratorio y/o de técnica de herramienta correspondiente, preferentemente mediante correderas que liberan zonas con retardo en el tiempo de la cavidad para el segundo componente. Los parámetros correspondientes de moldeo por inyección pueden ser asumidos por el proceso de moldeo por inyección de 2 componentes (convencional) (temperaturas de cilindro, temperaturas de herramienta, tiempos de vulcanización, presión posterior, tiempos de presión posterior, etc.). Cuando no se termina de vulcanizar el componente de elastómero sino que solo se comienza a vulcanizar hasta la estabilidad dimensional y después se inyecta la masa de moldeo de poliamida, se experimenta una ventaja del proceso de moldeo por inyección de 2 componentes inverso. De este modo se puede acortar de hecho el tiempo de ciclo para la producción de toda la pieza al compuesto. Ya que el tiempo de ciclo para la preparación del componente de poliamida habitualmente es mucho menor que el del componente de elastómero, según este procedimiento preferente se puede reducir sorprendentemente el tiempo de ciclo para la producción de toda la pieza compuesta al tiempo de ciclo para la producción del componente de elastómero. En una forma de realización preferente se realiza también un moldeo por inyección de 2 componentes inverso después del desmoldeo de la pieza compuesta de la cavidad de la herramienta a un atemperado.

El procedimiento del moldeo por inyección de poliamida se caracteriza por que la materia prima, es decir, la masa de moldeo de acuerdo con la invención que se va a emplear, preferentemente en forma de granulado, se funde en un espacio hueco cilíndrico calentado (se plastifica) y se inyecta como masa de inyección a presión en un espacio hueco atemperado. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se desmoldea la pieza de moldeo por inyección.

En el proceso de moldeo por inyección se distinguen las subetapas:

1. Plastificación/fusión
2. Fase de inyección (proceso de llenado)
3. Fase de presión posterior (debido a contracción térmica durante la cristalización)
4. Desmoldeo.

Una máquina de moldeo por inyección que se va a emplear con este fin se compone de una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramienta móvil (articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

Una unidad de inyección comprende el cilindro calentable eléctricamente, el accionamiento del tornillo sin fin (motor, engranaje) y dado el caso la hidráulica para desplazar el tornillo sin fin y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir el polvo o el granulado, dosificarlo, inyectarlo y comprimirlo posteriormente (a costa de la contracción). El problema del reflujo de la masa fundida dentro del tornillo sin fin (corriente de fuga) se resuelve mediante válvulas de reflujo.

En la herramienta de moldeo por inyección entonces se enfría la masa fundida de poliamida afluyente y, por tanto, se fabrica la pieza constructiva o el artículo o el cuerpo de moldeo que se va a fabricar. Para esto se necesitan siempre dos mitades de herramienta. En el moldeo por inyección se diferencian los siguientes complejos funcionales:

- Sistema de punto de inyección
- Insertos de configuración de forma
- 5 - Ventilación
- Toma de máquina y fuerza
- Sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- 10 - Atemperado.

En cuanto al moldeo por inyección de poliamidas véase también Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, München 1998, páginas 315-352.

15 El procedimiento de moldeo por inyección para la producción de piezas de moldeo de goma se caracteriza por que la materia prima, es decir, la mezcla de caucho que se va a reticular, se plastifica en un espacio hueco cilíndrico calentado y se inyecta como masa de inyección a presión en un espacio hueco atemperado a la temperatura de vulcanización. Después de la vulcanización de la masa se desmoldea la pieza de molde por inyección. Los cilindros y los tornillos sin fin de la máquina de moldeo por inyección están diseñados de forma conocida por el experto en la materia para el procesamiento de caucho y la herramienta se puede calentar a la temperatura de vulcanización. Los tiempos de vulcanización del componente de caucho se rigen, aparte de por la mezcla de caucho, por las temperaturas de vulcanización y por la geometría del componente de caucho que se va a fabricar. Preferentemente se encuentran entre 15 s y 15 min; las temperaturas más bajas y piezas de caucho más gruesas requieren mayores tiempos de vulcanización (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2006, página 755 a 815).

20 En el caso del empleo adicional dado el caso de coadyuvantes de desmoldeo externos se tiene que tener cuidado de que los mismos no lleguen a la capa límite de los materiales, ya que podrían perjudicar la adherencia del elemento compuesto.

25 Como agentes de desmoldeo que se pueden emplear en una forma de realización, denominados también lubricantes o agentes desmoldeadores se consideran preferentemente ácidos grasos y oleicos saturados y parcialmente insaturados y sus derivados, en particular ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos, que se usan preferentemente como constituyente de la mezcla así como además productos que se pueden aplicar sobre la superficie del molde, en particular productos a base de compuestos de silicona de bajo peso molecular, productos a base de fluoropolímeros así como productos a base de resinas fenólicas.

30 Los agentes de desmoldeo se emplean como constituyente de la mezcla preferentemente en cantidades de aproximadamente 0,1 a 10 phr, de forma particularmente preferente en cantidades de 0,5 a 5 phr en relación con 100 phr del/de los elastómeros en el componente de caucho.

35 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

40 b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA, ascendiendo la suma de los porcentajes en peso de a) y b) a 100 y presentando el copolímero de polibutadieno una viscosidad dinámica, medida con el método de cono-placa de forma análoga a la norma DIN 53019 con una velocidad de cizalla de 50 a 1/s a presión normal y a una temperatura de 25 °C en el intervalo de 100 a 1.000.000 mPas y como poliamida se emplea PA6 o PA66 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

45 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

50 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

55 b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA, ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100 y presentando el copolímero de polibutadieno una viscosidad dinámica, medida con el método de cono-placa de forma análoga a la norma DIN 53019 con una velocidad de cizalla de 50 a 1/s, a presión normal y a una temperatura de 25 °C en el intervalo de 100 a 1.000.000 mPas y empleándose

como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

5 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

10 b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA, ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100 y presentando el copolímero de polibutadieno una viscosidad dinámica, medida con el método de cono-placa de forma análoga a la norma DIN 53019 con una velocidad de cizalla de 50 a 1/s, a presión normal y a una temperatura de 25 °C en el intervalo de 100 a 1.000.000 mPas y empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

15 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

20 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

25 b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR o NBR líquido a TA, ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 o PA66 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

30 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

35 b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR o NBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

40 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

45 b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR o NBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

50 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

55 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

60 ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

65 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero al menos un caucho que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante de la serie NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero caucho NR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero caucho NR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero caucho EPDM que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero caucho EPDM que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero caucho NBR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero caucho NBR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

5 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

10 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

15 ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero caucho CR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

20 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

25 ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero caucho CR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

30 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

35 b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero caucho BR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

40 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

45 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero caucho BR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

50 En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

55 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

60 ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero caucho SBR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

65 a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero caucho SBR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA6 y para la pieza parcial de elastómero caucho XNBR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una realización preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial de elastómero, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un SBR líquido a TA,

ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100, empleándose como poliamida PA66 y para la pieza parcial de elastómero caucho XNBR que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

En una forma de realización muy particularmente preferente, la presente invención se refiere a una pieza compuesta que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un caucho que se va a vulcanizar con azufre elemental como agente reticulante, caracterizada por que la masa de moldeo y de poliamida se compone de al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso, de forma particularmente preferente al menos el 55 % en peso y de forma especialmente preferente al menos el 65 % en peso de la mezcla de los siguientes componentes:

a) de 60 a 99,9 partes en peso, preferentemente de 75 a 99,8 partes en peso y de forma particularmente preferente de 85 a 99,7 partes en peso y de forma muy particularmente preferente de 88 a 99,5 partes en peso de poliamida así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 25 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,3 a 15 partes en peso, de forma muy particularmente preferente de 0,5 a 12 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA, preferentemente al menos un SBR líquido a TA,

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

Además, la presente invención se refiere al uso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a TA en el componente de poliamida para aumentar la adherencia de elemento compuesto de una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de un elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental que se ha obtenido mediante al menos un procedimiento de conformación.

Ejemplos:

1. Componentes de poliamida empleados:

Las composiciones de los componentes de poliamida están resumidas en la Tabla 1. La indicación de los constituyentes de los componentes de poliamida se realiza en partes en masa con respecto a la masa de moldeo total.

Tabla 1: composición de la masa de moldeo de poliamida para el componente basado en poliamida del elemento compuesto

Componente de poliamida	1	2
Constituyente A	100	90
Constituyente B	-	10
Preparación de mezcla seca después de la composición	-	Sí

Contenidos resultantes después de la composición y preparación de mezcla seca		
Copolímero de polibutadieno	0,0	5,0
Fibra de vidrio	30,0	28,5

Nombres de producto y fabricantes de los constituyentes de los componentes de poliamida en la tabla 1:

Constituyente A =	Durethan® BKV30 H2.0 901510 de LANXESS Deutschland GmbH, Colonia, con la denominación de masa de moldeo ISO norma ISO 1874-PA6, GHR, 14-090, GF 30, una poliamida 6 termoestabilizada, mezclada con el 30 % de fibras de vidrio
Constituyente B =	Copolímero de polibutadieno, Ricon® 181 (copolímero de estireno-1,3-butadieno líquido) con una viscosidad dinámica a 25 °C (norma DIN 53019, método de cono-placa, velocidad de cizalla 50 1/s) de 14.600 mPas con un peso molecular promedio en número Mn del intervalo de 3.200 g/mol (indicación del fabricante) de Cray Valley USA, LLC, Exton, PA, EE. UU.

5 Preparación de los componentes de poliamida de la Tabla 1:

La mezcla de los constituyentes de los componentes de poliamida 2 de acuerdo con la Tabla 1 hasta dar masas de moldeo de poliamida se realizó en una extrusora de doble tornillo sin fin del tipo ZSK 26 de Coperion GmbH, Stuttgart (anteriormente Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart). La composición se llevó a cabo con una temperatura de masa de 260 a 300 °C y con un rendimiento de 8 a 60 kg/h. La masa fundida se descargó en un baño de agua como barra y a continuación se granuló. En el componente de poliamida 2 después de la composición y granulación mediante mezcla en seco de la masa de moldeo de poliamida procedentes de la composición y granulación de la composición de acuerdo con la Tabla 1 y una masa de moldeo de poliamida Durethan® BKV30 H2.0 901510 de LANXESS Germany GmbH, Colonia, se preparó en partes en peso (1:1) iguales a una mezcla seca. Ya que Durethan® BKV30 H2.0 901510 no contiene copolímero de polibutadieno, el componente de poliamida 2 como mezcla seca dispone de un contenido de copolímero de polibutadieno RICON® 181 del 5 %. En la Tabla 1 están indicados los contenidos resultantes después de la composición y preparación de mezcla seca de copolímero de polibutadieno y fibra de vidrio en los componentes de poliamida 1 a 2. Después de la composición y preparación de mezcla seca, las masas de moldeo de poliamida se secaron a lo largo de 4 horas en la secadora de aire de secado a 80 °C antes de que se procesaran a continuación en el moldeo por inyección.

2. Componentes de elastómero empleado:

En la Tabla 2 están resumidas las composiciones de las mezclas de caucho de los componentes de elastómero resultantes después de la vulcanización. La indicación de los constituyentes de la mezcla de caucho de los componentes de elastómero se realiza en partes en masa con respecto a 100 partes en masa de caucho.

Tabla 2: composición de las mezclas de caucho de los componentes de elastómero resultantes después de la vulcanización

Componente de elastómero	A
Keltan® 2450	100
N550	60
PEG-4000	5
Sunpar® 2280	5
Ácido esteárico	3
ZnO	5
Azufre	0,7
TBBS	1
TBzTD-70	3,5

Nombres de producto y fabricantes de los constituyentes de mezcla de caucho en la Tabla 2:

Keltan® 2450 =	Caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) de LANXESS Deutschland GmbH, Colonia
N550 =	Negro de humo industrial Corax® N550 de Orion Engineered Carbons GmbH
PEG-4000 =	Plastificante de Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe
Sunpar® 2280 =	Aceite plastificante parafínico de Schill & Seilacher "Struktol" GmbH, Hamburgo
Ácido esteárico =	Ácido esteárico Edenor® ST4A de BCD-Chemie GmbH, Hamburgo

ZnO =	Óxido de cinc blanco de cinc Rotsiegel de Grillo-Werke AG, Goslar
Azufre	Azufre molido 90/95 como agente de vulcanización de SOLVAY GmbH, Hannover
TBBS =	Acelerador de la vulcanización Vulkacit NZ de LANXESS Deutschland GmbH, Colonia
TBzTD-70 =	Acelerador de la vulcanización unido a polímero Rhenogran® TBzTD-70 de Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim

La preparación de las mezclas de caucho se realizó mediante una mezcladora interna de laboratorio Werner & Pfleiderer GK 5E.

5 **3. Medición de la tensión al desgarro y del alargamiento al desgarro de los componentes de elastómero en un ensayo de tracción según la norma DIN 53504:**

10 Para la determinación de la tensión al desgarro y del alargamiento al desgarro de los componentes de elastómero se llevaron a cabo ensayos de tracción según la norma DIN 53504 con clima normal según la norma DIN EN ISO 139.
 15 En la producción de las probetas se procedió según la norma DIN ISO 23529. Las mezclas de caucho preparadas mediante una mezcladora interna de laboratorio Werner & Pfleiderer GK 5E de acuerdo con las composiciones en la Tabla 2 se prensaron hasta dar placas de 2 mm de espesor a 165 °C y 200 bar y se vulcanizaron, después se recortaron S2 probetas con un dispositivo de corte. Después de la medición del espesor de las probetas, las mismas se fijaron entre las pinzas de sujeción, se aplicó una fuerza previa y a continuación se solicitaron las muestras con una velocidad de ensayo de 200 mm/min hasta la rotura. A partir de esto se obtuvieron como resultado las tensiones al desgarro y alargamientos al desgarro. Los resultados del ensayo de tracción están resumidos en la Tabla 3.

Tabla 3: resultados de ensayo de tracción de acuerdo con la norma DIN 53504 de los componentes de elastómero en relación con la tensión al desgarro y el alargamiento al desgarro

Componente de elastómero	A
$\sigma_R \geq 10 \text{ MPa}$	+
$\epsilon_R \geq 300 \%$	+

20 Un signo “+” en la Tabla 3 significa que la tensión a desgarro σ_R del componente de elastómero $\geq 10 \text{ MPa}$ o el alargamiento al desgarro ϵ_R del componente de elastómero $\geq 300 \%$. Un signo “-” en la Tabla 3 significa que la tensión al desgarro σ_R del componente de elastómero σ_R es $< 10 \text{ MPa}$ o el alargamiento al desgarro del componente de elastómero $\epsilon_R < 300 \%$.

25 Como se puede ver en la Tabla 3, la tensión al desgarro σ_R del componente de elastómero A, medida en un ensayo de tracción de acuerdo con la norma DIN 53504 es $\geq 10 \text{ MPa}$ y el alargamiento al desgarro ϵ_R del componente elastómero A, medido en un ensayo de tracción de acuerdo con la norma DIN 53504 $\geq 300 \%$. Por tanto, el componente de elastómero empleado se ha de valorar como técnicamente utilizable en el sentido de la presente invención.

30 **4. Producción de las probetas compuestas de componente de poliamida y componente de elastómero mediante moldeo por inyección de 2 componentes:**

35 Para la comprobación del aumento de la fuerza de adherencia por la modificación de materiales de acuerdo con la invención se produjeron probetas compuestas en el proceso de moldeo por inyección de varios componentes. Se usó una máquina de moldeo por inyección de 2 componentes de la empresa Engel Austria GmbH, Schwertberg, Austria, tipo Engel Combimelt 200H/200L/80 y como herramienta de moldeo por inyección una herramienta de plato giratorio de 2 cavidades.

40 Para esto se inyectó el termoplástico, aquí poliamida, en la cavidad de la primera estación de la herramienta de moldeo por inyección y se produjo una placa de 60 mm x 68 mm x 4 mm. Después de la finalización del tiempo de enfriamiento se abrió la herramienta y la pieza de moldeo termoplástica a base de poliamida se trasladó mediante un giro del plato giratorio de 180° a la segunda estación, en la que se inyectó entonces por encima el caucho. La cavidad de caucho tenía las dimensiones de 140 mm x 25 mm x 6 mm y formó un solapamiento con la placa de termoplástico de 44,5 mm x 25 mm. Después del proceso de inyección del componente de caucho y el proceso de vulcanización en la herramienta de moldeo por inyección a continuación se abrió la herramienta y se pudo extraer la probeta compuesta.

50 Las probetas compuestas producidas en el marco de los trabajos con respecto a la presente invención se correspondían en su aspecto aproximadamente con la probeta compuesta normalizada tal como está representada en la Figura 1 del documento EP 2 392 610 A1, en la que K se refiere al componente de caucho y T al termoplástico, aquí poliamida. La presente solicitud engloba en su totalidad el documento EP 2 392 610 A1.

La producción de probetas compuestas de componente de poliamida y componente de elastómero se llevó a cabo

con distintos ajustes de moldeo por inyección de 2 componentes como proceso de moldeo por inyección a dos componentes directos, es decir, como proceso de moldeo por inyección de 2 componentes de una etapa. Sobre la producción del componente de poliamida se realiza directamente el moldeo por inyección del componente de elastómero.

- 5 Los ajustes de moldeo por inyección de 2 componentes para la producción de probetas compuestas de componentes de poliamida y componente de elastómero están resumidos en la Tabla 4 y la Tabla 5.

Tabla 4: ajustes de moldeo por inyección de dos componentes para la producción de probetas compuestas de componente de poliamida y componente de elastómero

Ajuste de moldeo por inyección de 2K	Temperatura de cilindro [°C]	Temperatura de herramienta [°C]	Velocidad de inyección [cm ³ /s]	Presión posterior [bar]	Tiempo de presión posterior [s]	Tiempo de refrigeración [s]
1	Poliamida Elastómero 270/275/275/270/265 100	165	15	450	20	15
2	Poliamida Elastómero 270/275/275/270/265 100	150	5	450	20	15
3	Poliamida Elastómero 270/275/275/270/265 100	170	7	300	90	-
			5	450	20	15
			7	300	90	-

Tabla 5: tiempos de vulcanización, indicados en minutos, para la producción del componente de elastómero de las probetas compuestas a temperaturas de herramienta correspondientes

Temperatura de herramienta	150 °C	165 °C	170 °C
Componente de elastómero A	18	10	8

5 En la Tabla 6 está indicado con qué ajustes de moldeo por inyección se han fabricado las probetas compuestas producidas a partir del componente de poliamida 1 o 2 y componente de elastómero A.

5. Ensayo de las probetas compuestas de componente de poliamida y componente de elastómero mediante ensayo de peladura:

10 Después de un almacenamiento de las probetas compuestas a base de las composiciones componente de poliamida 1 y 2 y componente de elastómero A de al menos 24 horas, las mismas se sometieron para el ensayo de la resistencia de elemento compuesto a un ensayo de peladura de 90°. El ensayo de peladura se llevó a cabo basándose en la norma DIN ISO 813 en una máquina de ensayo universal Zwick Z010 Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania. En este sentido, la probeta compuesta se fijó con un ángulo de 90° en una máquina de ensayo de tracción con un dispositivo especial para alojar el componente de termoplástico, aquí componente de poliamida, y se ensayó con tracción. La fuerza previa ascendía a 0,3 N, la velocidad de prueba 100 mm/min. La máxima resistencia de elemento compuesto resultó a partir de la máxima fuerza medida en N en relación con la anchura del componente de elastómero de 25 mm.

20 Los resultados de los ensayos de peladura de las probetas compuestas producidas con distintos ajustes de moldeo por inyección de 2 componentes 1 a 3 de componente de poliamida 1 o 2 y componente de elastómero A están resumidos en la Tabla 6.

Tabla 6: resultados de los ensayos de peladura de las probetas compuestas de componente de poliamida 1 o 2 y componente de elastómero A

Ajuste de moldeo por inyección de 2K	1		2		3	
Componente de poliamida	Comp. 1		Comp. 2		Comp. 3	
1	Comp. 1	-	Comp. 2	-	Comp. 3	-
2	Ej. 1	+	Ej. 2	+	Ej. 3	+

30 Un signo “+” en la Tabla 6 indica una probeta compuesta de un componente de poliamida y un componente de elastómero en el que se estableció en el ensayo de peladura una fuerza de adherencia de ≥ 3 N/mm. Un signo “-” en la Tabla 6 indica una probeta compuesta de un componente de poliamida y un componente de elastómero en el que se estableció en el ensayo de peladura una fuerza de adherencia de < 3 N/mm.

35 La Tabla 6 muestra que el uso se acuerdo con la invención de copolímero de butadieno líquido a TA para la adición al componente de poliamida en la producción de probetas compuestas en adherencia directa, es decir, sin que se emplee un agente de adherencia con un componente de elastómero que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental condujo a un elemento compuesto firme con una fuerza de adherencia de al menos 3 N/mm. Al mismo tiempo, los componentes de elastómero en estas piezas compuestas disponían de una tensión a desgarro de al menos 10 MPa y un alargamiento al desgarro de al menos el 300 %, es decir, son técnicamente utilizables. Para la producción de las probetas con elemento compuesto firme se usaron las masas de moldeo de poliamida PA6 que contenía el copolímero de polibutadieno y componentes de elastómero que se pueden obtener a partir de cauchos que se van a vulcanizar o que se van a reticular con azufre elemental, aquí EPDM. Los ejemplos 1 a 3 (Ej. 1 a 3) muestran que este elemento compuesto firme se puede conseguir mediante el uso de diferentes ajustes de moldeo por inyección de 2K 1 a 3.

40 Los ejemplos comparativos 1 a 3 (Comp. 1 a 3) de la Tabla 6 documentan que una masa de moldeo de poliamida PA6 que no contenía copolímero de polibutadieno mediante el uso de diferentes ajustes de moldeo por inyección de 2K 1 a 3 no condujo a un elemento compuesto firme con componentes de elastómero que se pueden obtener a partir de cauchos que se van a vulcanizar o que se van a reticular con azufre elemental, aquí EPDM, con una fuerza de adherencia de menos de 3 N/mm.

50 Los ejemplos 1 a 3 de la Tabla 6 muestran que el copolímero de estireno-1,3-butadieno Ricon® 181 sin agente de adherencia adicional se puede usar para un elemento compuesto firme mediante adherencia directa de un componente de poliamida y un componente de elastómero, el último obtenible a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante.

REIVINDICACIONES

1. Pieza compuesta que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero, **caracterizada por que** la masa de moldeo de poliamida contiene una mezcla de poliamida con al menos un copolímero de polibutadieno líquido a temperatura ambiente (TA) y la pieza parcial de elastómero se ha producido a partir de caucho que se va a reticular o que se va a vulcanizar con azufre elemental.
2. Pieza compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la masa de moldeo de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de
- a) de 60 a 99,9 partes en peso de poliamida así como
- b) de 0,1 a 40 partes en peso de al menos un copolímero de polibutadieno que es líquido a AT,
- ascendiendo la suma de las partes en peso de a) y b) a 100.
3. Pieza compuesta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** el copolímero de polibutadieno presenta una viscosidad dinámica, medida con el método de cono-placa según la norma DIN 53019 con una velocidad de cizalla de 50 1/s, a presión normal y a una temperatura de 25 °C en el intervalo de 100 a 1.000.000 mPas.
4. Pieza compuesta de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada por que** se emplea como copolímero de polibutadieno un copolímero de 1,3-butadieno con otra olefina como monómero, preferentemente estireno o acrilonitrilo.
5. Pieza compuesta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el componente de poliamida no contiene coagente alguno y en el caso de los coagentes se trata de compuestos polifuncionales.
6. Pieza compuesta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el componente de caucho que se va a reticular con azufre se caracteriza por la presencia de dobles enlaces C=C.
7. Pieza compuesta de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** en el caso de los cauchos que contienen dobles enlaces C=C se trata de aquellos a base de dienos.
8. Pieza compuesta de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada por que** se trata de cauchos de la serie de caucho natural (NR), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), cauchos de estireno/diolefina, preferentemente caucho de estireno/butadieno (SBR), en particular E-SBR, caucho de polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho de butilo, en particular caucho de isobuteno/isopreno (IIR), caucho de halobutilo, en particular caucho de cloro- o bromobutilo (XIIR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR) o policloropreno (CR) o de mezclas de dos o más de los cauchos que se han mencionado anteriormente.
9. Pieza compuesta de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** se emplea al menos un caucho del grupo de caucho natural (NR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno/diolefina (SBR), caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR), policloropreno (CR), caucho de nitrilo (NBR) o polibutadieno (BR) o mezclas de dos o más de los cauchos que se han mencionado anteriormente.
10. Pieza compuesta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** como poliamida se emplean PA6, PA66, PA610, PA88, PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212, PA12 o mezclas de las poliamidas mencionadas o caprolactama como copoliamidas que contienen comonómero, preferentemente PA6 o PA66.
11. Pieza compuesta de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** como copoliamidas que contienen caprolactama como comonómero se emplean copoliamidas alifáticas, parcialmente cristalinas, estadísticas, preferentemente PA6/66.
12. Pieza compuesta de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada por que** como mezclas se emplean combinaciones de poliamida de la serie de PA6/PA66, PA12/PA1012, PA12/1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 o PA610/PA12 así como correspondientes combinaciones con PA11, de forma particularmente preferente PA6/PA66.
13. Uso de al menos un copolímero de polibutadieno líquido a temperatura ambiente (TA) en el componente de poliamida para aumentar la adherencia de elemento compuesto de una pieza compuesta de al menos una pieza parcial producida a partir de la masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de un elastómero, que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental que se ha obtenido mediante al menos un procedimiento de conformación.

- 5 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** la pieza compuesta se emplea en artículos que conducen medios líquidos y/o medios gaseosos, preferentemente en la industria química, la industria de los aparatos domésticos o la industria automovilística, de forma particularmente preferente como juntas, membranas, acumuladores presurizados de gas, mangueras, cajas para motores, bombas y herramientas de funcionamiento eléctrico, cilindros, neumáticos, acoplamientos, amortiguadores de tope, cintas transportadoras, correas de transmisión, laminados multicapa y láminas multicapa así como componentes amortiguadores de sonido o de vibraciones.
- 10 15. Procedimiento para la fabricación de piezas compuestas que se compone de al menos una pieza parcial producida a partir de al menos una masa de moldeo de poliamida y al menos una pieza parcial producida a partir de al menos un elastómero, que se puede obtener a partir de caucho que se va a vulcanizar o que se va a reticular con azufre elemental como agente reticulante, **caracterizado por que** mediante al menos un procedimiento de conformación o bien se somete la pieza parcial de la masa de moldeo de poliamida a un componente de caucho que contiene azufre elemental y se expone a las condiciones de vulcanización del caucho o bien se somete la pieza
- 15 parcial de caucho reticulado con azufre elemental a una masa de moldeo de poliamida y la masa de moldeo de poliamida contiene una mezcla de poliamida con al menos un copolímero de polibutadieno líquido a temperatura ambiente (TA).