(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 728 976**

(51) Int. Cl.:

B32B 25/08	(2006.01)
B32B 27/34	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)
C08L 21/00	(2006.01)
C08L 23/20	(2006.01)
C08L 77/00	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015** **E 15823505 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 3237204**

(54) Título: **Material compuesto**

(30) Prioridad:

22.12.2014 DE 202014010030 U

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DEDERICHS, THOMAS;
FRÜH, THOMAS;
THUST, TORSTEN;
GIESE, ULRICH y
TEICH, SEBASTIAN

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 728 976 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto

La invención se refiere a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de por lo menos un elastómero, preferentemente que puede obtenerse a partir de caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental, en el que por lo menos una parte contiene la mezcla de polioctenámero y polibutadieno.

Las partes individuales del material compuesto son piezas moldeadas macroscópicas, no sin embargo por ejemplo partículas dispersadas en una combinación de plástico-elastómero o fibras de poliamida en una matriz de elastómero. Por tanto, tales combinaciones no son partes del material compuesto en el sentido de la invención.

Estado de la técnica

Las partes de material compuesto de piezas moldeadas rígidas termoplásticas así como elásticas como el caucho se ensamblan habitualmente mediante adhesión, atornillado, clavado mecánico o usando un agente adhesivo, dado que en la mayoría de las combinaciones de termoplástico y elastómero no puede conseguirse ninguna adhesión suficientemente sólida.

En el estado de la técnica existen numerosas divulgaciones de un material compuesto de poliamida y elastómero, que puede obtenerse a partir de caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental, usando agentes adhesivos. El agente adhesivo se aplica sobre el componente, o bien termoplástico o elastómero, que se fabricó en primer lugar. Si el componente de termoplástico se fabrica en primer lugar, se aplica el agente adhesivo sobre la superficie del termoplástico, después se inyecta y se vulcaniza la mezcla de caucho que va a reticularse. Si se fabrica en primer lugar el elastómero, se aplica el agente adhesivo sobre su superficie, antes de que se inyecte el termoplástico. Dependiendo de la combinación de materiales se produce la aplicación de un sistema adherente de una sola capa o de un sistema adherente de dos capas. Los agentes adhesivos que van a usarse 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 manera especialmente preferente se usa por lo menos un agente adhesivo de la marca Chemlok® o Chemosil® (empresa Lord) o de la marca Cilbond® (empresa CIL). En el caso del uso de agentes adhesivos es problemático en principio el uso de disolventes y/o metales pesados perjudiciales para el medioambiente, siempre que no se usen agentes adhesivos a base de agua. Generalmente, la aplicación de un agente adhesivo representa también una etapa de trabajo adicional, que requiere un paso de trabajo adicional y por consiguiente tiempo y gasto.

Por el documento WO 2014/096392 A1 se conoce una parte de material compuesto y su fabricación, que está compuesta en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, prescindiendo de cualquier agente adhesivo, conteniendo la masa moldeable de poliamida 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 polialquenámero,

en la que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100, la parte de elastómero se fabricó a partir de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación y como polialquenámero se selecciona por lo menos uno del grupo de polibutadieno, poliisopreno, polioctenámero (polioctenileno), polinorborneno (poli-1,3-ciclopentilen-vinileno) y polidiciclopentadieno.

Con el afán de mejorar la adhesión del material compuesto de productos a base de poliamida a componentes reticulados con azufre se encontró ahora sorprendentemente que una mezcla de polioctenámero y polibutadieno conduce otra vez a un aumento claro de la misma.

Invención

El objeto de la invención es un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, en el que por lo menos una parte contiene la mezcla de polioctenámero y polibutadieno.

Sorprendentemente, el uso de la mezcla de polioctenámero y polibutadieno en el componente poliamida conduce a un aumento de la fuerza adhesiva de un material compuesto de las dos partes una con respecto a otra, o sea por lo menos una parte fabricada de una masa moldeable de poliamida y por lo menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, que no puede conseguirse ésta mediante el uso de los componentes individuales, consiguiéndose altos valores de adhesión con una fuerza adhesiva en una prueba de descascarillamiento de 90 º de acuerdo con la norma DIN ISO 813 de claramente por encima de 3 N/mm.

Además, el material compuesto de acuerdo con la invención de por lo menos una parte de poliamida y por lo menos una parte de elastómero dispone de una adhesión que es estable también a alta temperatura, por ejemplo 120 ºC, y bajo la influencia de medios no polares, por ejemplo almacenamiento en disolventes no polares, en particular tolueno.

Para la aclaración puede mencionarse que por el contexto de la presente invención están comprendidos todas las definiciones y parámetros generales expuestos a continuación o mencionados en intervalos de preferencia en combinaciones discrecionales. Siempre que no se indique lo contrario todas las indicaciones de porcentaje son porcentajes en peso. Los términos material compuesto y parte de material compuesto se usan de manera sinónima en el contexto de la presente invención. Para el término parte de caucho se usan en el contexto de la presente invención también de manera sencilla parte de elastómero. Las normas usadas en el contexto de la presente invención se usan en su versión vigente en cada caso en la fecha de presentación de esta solicitud.

Sin embargo, la presente invención se refiere también a un procedimiento para el aumento de la fuerza adhesiva de un material compuesto en adhesión directa, que está compuesto, preferentemente sin agente adhesivo, de por lo menos una parte a base de poliamida y por lo menos una parte fabricada de caucho, preferentemente caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación, caracterizado por que a la masa moldeable por lo menos de una parte, preferentemente la masa moldeable de por lo menos una parte a base de poliamida, se adiciona una mezcla que contiene polioctenámero y polibutadieno.

Sin embargo, el objetivo de la presente solicitud es también el uso de una mezcla de polioctenámero y polibutadieno, preferentemente en poliamidas, para el aumento de la fuerza adhesiva de un material compuesto en adhesión directa, que se está compuesto, preferentemente sin agente adhesivo, de por lo menos una parte a base de poliamida y por lo menos una parte de caucho, preferentemente de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación.

Sin embargo, el objeto de la invención es también la mezcla de polioctenámero y polibutadieno así como su uso, preferentemente como mezcla básica, para la fabricación de un material compuesto descrito anteriormente. Una mezcla básica es de acuerdo con http://de.wikipedia.org/wiki/Masterbatch un aditivo de plástico en forma de granulados con contenidos de aditivos, siendo los contenidos más altos que en la aplicación final. Una mezcla básica que va a usarse de acuerdo con la invención se añade mediante mezclado en este caso a la poliamida para la modificación de sus propiedades – en este caso la mejora de la fuerza adhesiva al componente de caucho. Las mezclas básicas elevan a este respecto, en comparación con pastas, polvos o aditivos líquidos, la seguridad del proceso y pueden procesarse muy bien.

Sin embargo, el objeto de la presente invención son también productos, en particular productos que conducen medios líquidos o medios gaseosos, que contienen por lo menos un material compuesto de acuerdo con la invención o bien el uso de los materiales compuestos de acuerdo con la invención en productos que conducen medios líquidos o medios gaseosos, preferentemente en la industria química, la industria de electrodomésticos o la industria de vehículos. En particular preferentemente se usan los materiales compuestos de acuerdo con la invención como juntas, membranas, almacenadores de presión de gas, tubos flexibles, carcasas para motores, bombas y herramientas accionadas eléctricamente, rodillos, neumáticos, acoplamientos, topes amortiguadores, cintas transportadoras, correas de transmisión, materiales laminados de múltiples capas y láminas de múltiples capas así como piezas de construcción de amortiguación acústica o de amortiguación de vibraciones.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la obturación de productos que incluyen medios líquidos y/o medios gaseosos con el uso por lo menos de un material compuesto de acuerdo con la invención.

Realizaciones preferentes de la invención

De acuerdo con la invención preferentemente se añade a la masa moldeable que va a procesarse para la parte de poliamida una mezcla que contiene polioctenámero y polibutadieno. De manera especialmente preferente, el polioctenámero presenta un índice de viscosidad J en el intervalo de 100 a 150 ml/g, preferentemente en el intervalo de 120 a 140 ml/g.

Preferentemente, la invención se refiere a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, en el que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso, una mezcla de poliamida, polioctenámero y polibutadieno y la parte de elastómero se fabrica de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación.

Preferentemente, la invención se refiere a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, en el que la masa moldeable 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 polioctenámero y polibutadieno,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y la parte de elastómero se fabrica de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación.

Para la aclaración puede mencionarse que en los casos en los que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de a) y b), la masa moldeable de poliamida contiene además, en cada caso independientemente de la cantidad usada realmente de los componentes a) y b), hasta el 70 % en peso de aditivos, preferentemente por lo menos un aditivo de los componentes (I) a (VIII) mencionados a continuación. Para el caso de que la masa moldeable de poliamida esté constituida en el 100 % en peso por los componentes a) y b), no están contenidos otros aditivos.

De manera especialmente preferente se refiere la presente invención a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero **prescindiendo de cualquier agente adhesivo**, en el que la masa moldeable 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 polioctenámero y polibutadieno,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y la parte de elastómero se fabrica de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación.

De manera muy especialmente preferente se refiere la presente invención a un material compuesto, que en adhesión directa está compuesto de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, en particular prescindiendo de cualquier agente adhesivo, caracterizado por que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso, preferentemente en al menos el 45 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 55 % en peso y en particular preferentemente en 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 y de manera especialmente preferente de 85 a 99,7 partes en peso y de manera muy especialmente 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 manera especialmente preferente de 0,3 a 15 partes en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,5 a 12 partes en peso de una mezcla de polioctenámero y polibutadieno,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y la parte de elastómero se fabrica de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación.

Preferentemente se refiere la invención a un procedimiento para el aumento de la fuerza adhesiva de un material compuesto, que está compuesto, preferentemente sin agente adhesivo, de al menos una parte a base de poliamida y al menos una parte fabricada de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación, caracterizado por que a la masa moldeable que va a procesarse para la parte de poliamida se adiciona una mezcla que contiene polioctenámero y polibutadieno y después se fabrica el material compuesto mediante por lo menos un procedimiento de conformación de la serie de extrusión, extrusión de lámina plana, soplado de láminas, moldeo por extrusión y soplado, coextrusión, calandrado, colada, procedimientos de compresión, procedimientos de estampación por inyección, procedimientos de compresión por transferencia, procedimientos de inyección-compresión por transferencia o moldeo por inyección o sus procedimientos especiales, en particular técnica de inyección de gas, preferentemente mediante moldeo por inyección de 2 componentes.

En este procedimiento se carga o bien preferentemente la parte de la masa moldeable de poliamida con un componente de caucho que contiene azufre elemental y se somete a las condiciones de vulcanización del caucho, o preferentemente se carga la parte de elastómero reticulado con azufre elemental como agente de reticulación con una masa moldeable de poliamida.

Polioctenámero

En particular preferentemente se añade a la masa moldeable de poliamida de la parte de poliamida como polioctenámero el 1,8-trans-polioctenámero, para lo que se usa en el contexto de la presente invención la abreviatura TOR (1,8-trans-polyoctenamer rubber). El 1,8-trans-polioctenámero que va a usarse preferentemente en particular de acuerdo con la invención [n.º CAS 28730-09-8], también designado como trans-polioctenileno, se obtiene mediante polimerización metatésica con apertura de anillo de cicloocteno y comprende tanto polímeros macrocíclicos como también lineales. TOR es un caucho especial de bajo peso molecular con distribución de peso molecular bimodal. La distribución de peso molecular bimodal de TOR se realiza debido a que las partes

constituyentes de bajo peso molecular se encuentran por regla general en un intervalo de peso molecular promediado en peso de 200 a 6.000 g/mol, las partes constituyentes altamente poliméricas se encuentran en un intervalo de peso molecular promediado en peso de 8.000 a 400.000 g/mol (A. Dräxler, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 1981, año 34, edición 3, página 185 a 190).

El peso molecular se determina en el contexto de la presente invención mediante medición de la viscosidad con un viscosímetro capilar. La viscosidad en solución es una medida del peso molecular promedio de un plástico. La determinación se realiza en polímero disuelto, usándose distintos disolventes, en particular ácido fórmico, m-cresol, tetracloroetano, etc., y concentraciones. La medición en el viscosímetro capilar proporciona el índice de viscosidad J (ml/g).

A partir de las mediciones de viscosidad en solución se termina el valor K, un parámetro molecular con el que pueden determinarse las propiedades de flujo de plásticos.

Cuando η = viscosidad, entonces se aplica de manera simplificada: [η] = 2,303 • (75 k2 + k) con valor K = 1000 k. La determinación del índice de viscosidad J puede realizarse entonces fácilmente a partir del valor K según la norma DIN 53726

$$J = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) \cdot \frac{1}{c}.$$

Para la práctica existen tablas de conversión de valor K en índice de viscosidad J, comportándose el valor K y el índice de viscosidad de manera proporcional a las masas moleculares promedio de los polímeros.

Mediante el índice de viscosidad J es posible un control de las propiedades de procesamiento y de uso de plásticos. Una carga térmica del polímero, procesos de envejecimiento o la acción de productos químicos, exposición a la intemperie y luz pueden someterse a estudio mediante mediciones de comparación. El procedimiento está normalizado para plásticos habituales, por ejemplo en la norma *DIN EN ISO 307* para poliamidas y la norma *DIN ISO 1628-5* para poliésteres.

El 1,8-trans-polioctenámero que va a usarse de acuerdo con la invención se prepara de acuerdo con el documento EP 0 508 056 A1. El peso molecular promediado en peso Mw del 1,8-trans-polioctenámero que va a usarse preferentemente de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 80.000 a 120.000 g/mol, de manera especialmente preferente en aprox. 90.000 g/mol.

La determinación del índice de viscosidad J se realiza de acuerdo con la invención según ISO 1628-1 a 23ºC:

10 g de polioctenámero disueltos en 1 l de tolueno;
aparato de medición Schott Visco System AVS 500;
tipo de capilar n.º 53713 de la empresa Schott.

En una forma de realización preferente se encuentra la proporción de cristalinidad del 1,8-trans-polioctenámero que va a usarse preferentemente de acuerdo con la invención a temperatura ambiente (25 ºC) en el intervalo del 20 al 30 %. De acuerdo con la invención en particular preferentemente se usa caucho de 1,8-trans-polioctenámero con un peso molecular promediado en peso Mw de 90.000 g/mol y una relación de dobles enlaces trans/cis de 80:20, o sea Vestenamer® 8012.

En el comercio puede obtenerse 1,8-trans-polioctenámero como Vestenamer® 8012, de acuerdo con las indicaciones del fabricante un caucho de 1,8-trans-polioctenámero con un peso molecular promediado en peso Mw de 90.000 g/mol y una relación de dobles enlaces trans/cis de 80:20, así como un índice de viscosidad J, medido según la norma ISO 1628-1 a 23 ºC, de 120 ml/g, denominado en el presente documento como homopolímero de cicloocteno [n.º CAS 25267-51-0], así como Vestenamer® 6213, de acuerdo con las indicaciones del fabricante un caucho de 1,8-trans-polioctenámero con un peso molecular promediado en peso de Mw 1,1 • 10^5 g/mol y una relación de dobles enlaces trans/cis en el intervalo de 62:38, así como un índice de viscosidad J, medido según la norma ISO 1628-1 a 23 ºC, de 130 ml/g, (información de producto de Evonik Industries AG, Marl, Alemania; Handbook of Elastomers, editado por A. K. Bhowmick, H. L. Stephens, 2ª edición revisada, Marcel Dekkers Inc. New York, 2001, página 698 a 703).

De acuerdo con la invención se usa el polioctenámero en la masa moldeable de poliamida para la parte de poliamida en combinación con polibutadieno, preferentemente en forma de una mezcla básica.

Polibutadieno

El polibutadieno (BR) [n.º CAS 9003-17-2] comprende en particular dos clases de tipos de polibutadieno distintas. La primera clase presenta un contenido de 1,4-cis de al menos el 90 % y se prepara con ayuda de catalizadores

Ziegler/Natta a base de metales de transición. Preferentemente se usan sistemas de catalizador a base de Ti, Ni, Co y Nd (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, tomo E20, páginas 798 a 812; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pág. 239-364). La segunda clase de tipo de polibutadieno se prepara con catalizadores de Li o Na y presenta contenidos de 1,2-vinilo del 10 % al 95 %.

Los polibutadienos con un peso molecular bajo pueden ser líquidos a temperatura ambiente. Generalmente pueden prepararse polibutadienos líquidos a través de una síntesis, es decir una construcción del peso molecular, o a través de una degradación de polibutadieno con un peso molecular más alto. De manera sintética pueden prepararse polibutadienos líquidos, tal como se ha descrito anteriormente, a través de polimerización de Ziegler-Natta o a través de polimerización aniónica (H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 2: Industrial Polymers and Syntheses", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, pág. 242 a 245; H.-G. Elias, "Macromolecules, volumen 4: Applications of Polymers", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007, pág. 284 a 285).

Preferentemente se usan polibutadienos con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1.500 a 15.000 g/mol, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 2.000 a 9.000 g/mol, y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019, con presión normal y a una temperatura de 25 ºC en el intervalo de 100 a 15.000 mPas, de manera especialmente preferente en el intervalo de 300 a 10.000 mPas, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 500 a 5.000 mPas. Éstos se caracterizan por que son líquidos a temperatura ambiente (25 ºC). Los polibutadienos líquidos de este tipo se ofrecen por ejemplo por la empresa Synthomer Ltd., Harlow, Essex, RU, como Lithene®, en particular Lithene® ultraN4-5000, un polibutadieno líquido con una viscosidad dinámica a 25 ºC (norma DIN 53019) de 4.240 mPas con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 5.000 g/mol (indicación del fabricante) (véase Synthomer Ltd., Lithene®Liquid Polybutadiene, Product Range, Harlow, Essex, RU). Los polibutadienos líquidos que van a usarse alternativos se ofrecen por la empresa Evonik Industries AG, Marl, Alemania, bajo el nombre Polyvest®, en particular Polyvest® 110, un polibutadieno líquido con una viscosidad dinámica a 25 ºC (norma DIN 53019) de 650 mPas y un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 2.600 g/mol (indicación del fabricante), o por la empresa Kuraray Europe GmbH, Hattersheim am Main, Alemania, con el nombre LBR, en particular LBR-307B [n.º CAS 9003-17-2], un polibutadieno líquido con una viscosidad dinámica a 25 ºC (norma DIN 53019) de 2.210 mPas y un peso molecular promediado en peso Mw en el intervalo de 8.000 g/mol (indicación del fabricante) (véase Kuraray Europe GmbH, Kuraray Liquid Rubber, Hattersheim am Main, Alemania). La lista de los polibutadienos líquidos que van a usarse preferentemente no es limitativa a los productos y fabricantes indicados. Pueden usarse también alternativas.

Preferentemente se usan el polioctenámero y el polibutadieno en una relación en masa en el intervalo de 1 parte de polioctenámero con respecto a 20 partes de polibutadieno a 30 partes de polioctenámero con respecto a 1 parte de polibutadieno, de manera especialmente preferente en una relación en masa en el intervalo de 1 parte de polioctenámero con respecto a 10 partes de polibutadieno a 20 partes de polioctenámero con respecto a 1 parte de polibutadieno, de manera muy especialmente preferente en una relación en masa en el intervalo de 1 parte de polioctenámero con respecto a 5 partes de polibutadieno a 10 partes de polioctenámero con respecto a 1 parte de polibutadieno.

En una forma de realización preferente, el componente de poliamida se caracteriza por que no contiene ningún co-agente. Los co-agentes se usan para la reticulación peroxídica de cauchos y conducen a un aumento del rendimiento de reticulación. Químicamente, los co-agentes son compuestos polifuncionales, que reaccionan con radicales de polímero y forman 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 se caracteriza por que no contiene ningún co-agente de la serie de dimetacrilato de etilenglicol (EDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (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, trialilcianurato (TAC), trialilisocianurato (TAIC), tereftalato de dialilo, trimelitato de trialilo (TATM) o N,N'-m-fenilenbismaleimida (MPBM, HVA-2).

Componente de caucho

Los cauchos que van a vulcanizarse o bien que van a reticularse con azufre elemental que van a usarse en la parte de elastómero de la parte de material compuesto de acuerdo con la invención son elastómeros que pueden obtenerse mediante un proceso de vulcanización. Por vulcanización se entiende un procedimiento de química técnica desarrollado por Charles Goodyear, en el que se vuelve resistente caucho bajo la influencia del tiempo, temperatura, presión y por medio de productos químicos de reticulación adecuados frente a influencias atmosféricas y químicas así como frente a una carga mecánica.

De acuerdo con el estado de la técnica se calientan para la vulcanización de azufre una mezcla de caucho que contiene caucho bruto, azufre en forma de azufre soluble y/o en forma de azufre no soluble y/o sustancias donadoras de azufre, perteneciendo a esto por ejemplo los aditivos orgánicos conocidos en general como donadores

de azufre en la industria de caucho, así como en particular dicloruro de diazufre (S_2Cl_2), catalizadores, coadyuvantes y eventualmente otras cargas. Como aditivo puede añadirse al componente de caucho por lo menos un agente acelerador de la vulcanización, que sea adecuado para la vulcanización de azufre.

En el estado de la técnica se distinguen cinco sistemas de reticulación a base de azufre que se diferencian en la cantidad de azufre o bien donador de azufre añadido y en la relación de azufre o bien donador de azufre con respecto al agente 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 con respecto a 100 partes en peso de caucho) y de 0,5 a 1,0 phr de agente acelerador. En el denominado sistema de reticulación "Semi-EV" (EV = vulcanización eficaz) se usan de 1,0 a 2,0 phr de azufre y de 1,0 a 2,5 phr de agente 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 agente acelerador. Si se usan de 0,3 a 0,6 phr de azufre, de 3,0 a 6,0 phr de agente acelerador y de 0,0 a 2,0 phr de donador de azufre, se habla del denominado sistema de reticulación "EV-con bajo contenido de azufre". En el quinto sistema de reticulación a base de azufre que va a usarse no de acuerdo con la invención, el denominado "sistema de reticulación de donador de azufre" no contiene azufre elemental (0,0 phr), sino que se usan de 0,0 a 2,0 phr de agente 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 agentes 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 usa como componente de elastómero de la parte de material compuesto de acuerdo con la invención un caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación en presencia adicionalmente por lo menos de un sistema de reticulación de azufre de la serie de sistema de reticulación de azufre convencional, sistema de reticulación semi-EV, sistema de reticulación EV o sistema de reticulación EV-con bajo contenido de azufre.

En todos los casos, el sistema de reticulación además de los denominados agentes aceleradores principales puede contener distintos agentes aceleradores y eventualmente también varios de los denominados agentes aceleradores secundarios. Su tipo, dosificación y combinación se ajusta al respectivo caso de aplicación y difiere adicionalmente por tipo de caucho. En el proceso de vulcanización con azufre se reticulan las moléculas de caucho de cadena larga mediante puentes de azufre. Mediante esto se pierden las propiedades plásticas del caucho o bien de la mezcla de caucho, la materia se transfiere por medio del procedimiento de la vulcanización desde el estado plástico hacia un estado elástico.

El elastómero que se produce en este procedimiento de la vulcanización, también designado como caucho, tiene con respecto al producto de partida propiedades elásticas permanentes, vuelve en caso de aplicación de una carga mecánica en cada caso de nuevo a su posición original y tiene una resistencia a la rotura más alta, alargamiento más alto y estabilidad más alta frente al envejecimiento e influencias climáticas.

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

El componente de elastómero que pueden obtenerse a partir de caucho reticulado o bien vulcanizado con azufre elemental, que va a usarse de acuerdo con la invención en la parte de material compuesto, se caracteriza por la presencia de dobles enlaces C=C.

En el caso de estos cauchos que contienen dobles enlaces C=C se trata preferentemente de aquéllos a base de dienos. De acuerdo con la invención se prefieren especialmente cauchos que contienen dobles enlaces que presentan, procedente de la preparación técnica, una proporción de gel inferior al 30 %, preferentemente inferior al 5 %, en particular inferior al 3 %, y según la norma DIN/ISO 1629 se designan como caucho "R" o bien como caucho "M". La proporción de gel en el sentido de la presente invención significa la proporción de material polimérico reticulado tridimensionalmente ya no soluble, sin embargo que puede hincharse.

Los cauchos que van a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación, preferentes para la parte de elastómero de acuerdo con la invención son aquéllos 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). Cuando existe la posibilidad de obtener cauchos a partir de varias vías de síntesis, tal como por ejemplo a partir de emulsión o de solución, se consideran siempre todas las posibilidades. Los cauchos mencionados anteriormente los conoce el experto de manera suficiente y pueden obtenerse comercialmente por los más diversos proveedores.

Además pueden usarse también mezclas de dos o más de los cauchos mencionados anteriormente. Estas mezclas se designan también como mezclas poliméricas de cauchos o como combinaciones de cauchos (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 375 a 377). Las combinaciones de caucho que van a usarse preferentemente de acuerdo con la invención son mezclas de NR como fase de matriz y BR como fase de caucho dispersada con proporciones de BR hasta 50 phr y BR como fase de matriz y SBR o CR como fase de caucho dispersada con proporciones de SBR o bien CR hasta 50 phr.

De acuerdo con la invención en particular preferentemente, para la parte de elastómero como caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental se usa por lo menos caucho natural (NR).

El caucho natural (NR) [n.º CAS 9006-04-6] que va a reticularse con azufre elemental en particular preferente de acuerdo con la invención para la parte de elastómero en la parte de material compuesto de acuerdo con la invención es químicamente un poliisopreno con un contenido de cis-1,4 de > 99 % con pesos moleculares promedio de $2 \cdot 10^6$ a $3 \cdot 10^7$ g/mol. NR se sintetiza por vía bioquímica, preferentemente en la planta de cultivo *Hevea Brasiliensis*. Pueden obtenerse comercialmente cauchos naturales por ejemplo como productos de la serie de productos SMR (Standard Malaysian Rubber) de Pacidunia Sdn. Bhd. o de 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).

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente como alternativa para la parte de elastómero en la parte de material compuesto de acuerdo con la invención se usa caucho EPDM. En el caso de EPDM [n.º CAS 25038-36-2] se trata de polímeros que se preparan mediante terpolimerización de etileno y proporciones más grandes de propileno así como algunos % en peso de un tercer monómero con estructura de dieno. El monómero de dieno proporciona a este respecto los dobles enlaces para la vulcanización que sigue. Como monómeros de dieno se usan predominantemente cis,cis-1,5-ciclooctadieno (COD), exo-diciclopentadieno (DCP), endo-diciclopentadieno (EDCP), 1,4-hexadieno (HX), 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y también vinilnorborneno (VNB).

El caucho EPDM se prepara de manera conocida mediante polimerización de una mezcla de eteno y propeno así como un dieno en presencia de sistemas de catalizador Ziegler-Natta, tal como por ejemplo compuestos de vanadio con cocatalizadores de organoaluminio, o sistemas de catalizador de metaloceno (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 144 a 146). Por regla 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-etilidennorborneno y también vinilnorborneno (VNB).

Los cauchos EPDM pueden obtenerse por ejemplo como productos de la serie de productos de la marca Keltan® de Lanxess Deutschland GmbH, o sin embargo también pueden prepararse según los procedimientos familiares para el experto.

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa se usa caucho SBR, también designado como caucho de compuesto aromático de vinilo/dieno, para la parte de elastómero en la parte de material compuesto de acuerdo con la invención. Por cauchos SBR o bien de compuesto aromático de vinilo/dieno [n.º CAS 9003-55-8] se entiende cauchos a base de compuestos aromáticos de vinilo y dienos y concretamente tanto cauchos de compuesto aromático de vinilo/dieno en solución como SBR en solución, de manera abreviada como "L-SBR", como también cauchos de compuesto aromático de vinilo/dieno en emulsión, como SBR emulsión, de manera abreviada como E-SBR.

Por L-SBR se entiende cauchos que se preparan en un proceso en solución a base de estireno como compuestos aromáticos de vinilo y butadieno como dieno (H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Marcel Dekker Inc. New York-Basel 1996; I. Franta Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, página 73-74, 92-94; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, tomo E 20, páginas 114 a 134; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pág. 240-364). Los monómeros vinil-aromáticos preferentes son estireno, o-, m- y p-metilestireno, mezclas técnicas de metilestireno, p-terc-butilestireno, α-metilestireno, p-metoxiestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y divinilnaftaleno. Se prefiere especialmente estireno. El contenido de compuesto aromático de vinilo introducido de manera polimerizada se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 10 al 40 % en peso. Las diolefinas preferentes son 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Se prefieren especialmente 1,3-butadieno e isopreno. El contenido de dienos introducidos de manera polimerizada se encuentra en el intervalo del 50 al 95 % en peso, preferentemente en el intervalo del 60 al 90 % en peso. El contenido de grupos vinilo en el dieno introducido de manera polimerizada se encuentra en el intervalo del 10 al 90 % en peso, el contenido de dobles enlaces que se encuentran en 1,4-trans se encuentra en el intervalo del 20 al 80 % en peso y el contenido de dobles enlaces que se encuentran en 1,4-cis es complementario a la suma de grupos vinilo y dobles enlaces que se encuentran en 1,4-trans. El contenido de vinilo del L-SBR asciende preferentemente > 20 % en peso.

Habitualmente, los monómeros polimerizados y las distintas configuraciones de dieno están distribuidos estadísticamente en el polímero. También los cauchos con estructura construida a modo de bloque, que se designan como caucho integral, deben encontrarse bajo 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 debe entenderse tanto cauchos lineales como también ramificados o modificados con grupos terminales. Por ejemplo se mencionan tipos de esta manera en el documento DE 2 034 989 A1. Como agente de ramificación se usa preferentemente tetracloruro de silicio o bien tetracloruro de estaño.

La preparación de estos cauchos de compuesto aromático de vinilo/dieno se realiza en particular mediante polimerización en solución aniónica, es decir por medio de un catalizador a base de metal alcalino o metal alcalinotérreo en un disolvente orgánico.

Los cauchos de compuesto aromático de vinilo/dieno polimerizados en solución tienen ventajosamente viscosidades Mooney (ML 1+4 a 100 ºC) en el intervalo de 20 a 150 unidades Mooney, preferentemente en el intervalo de 30 a 100 unidades Mooney. Los cauchos L-SBR libres de aceite presentan temperaturas de transición vítrea en el intervalo de -80 ºC a +20 ºC, determinadas mediante análisis térmico diferencial (DSC). Libre de aceite en el sentido de la presente invención significa que en el proceso de preparación no se introdujo aceite en el caucho.

Por caucho de compuesto aromático de vinilo/dieno-E se entiende cauchos que se preparan en un proceso en emulsión a base de compuestos aromáticos de vinilo y dienos, preferentemente dienos conjugados, y eventualmente otros monómeros (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pág. 247-251). Los compuestos aromáticos de vinilo preferentes son estireno, p-metilestireno y alfa-metilestireno. Los dienos preferentes son en particular butadieno e isopreno. Otros monómeros son en particular acrilonitrilo. El contenido de compuesto aromático de vinilo introducido de manera polimerizada se encuentra en el intervalo del 10 al 60 % en peso. La temperatura de transición vítrea se encuentra habitualmente en el intervalo de -50 ºC a +20 ºC (determinada por medio de DSC) y las viscosidades Mooney (ML 1+4 a 100 ºC) se encuentran en el intervalo de 20 a 150 unidades Mooney. En particular, los tipos de E-SBR de alto peso molecular con valores Mooney > 80 ME pueden contener aceites en cantidades de 30 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho. Los cauchos E-SBR libres de aceite presentan temperaturas de transición vítrea de -70 ºC a +20 ºC, determinadas mediante análisis térmico diferencial (DSC).

Tanto E-SBR como también S-SBR pueden usarse en los componentes de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención también en forma extendida en aceite. Extendido en aceite en el sentido de la presente invención significa que se introducen aceites en el proceso de preparación en el caucho. Los aceites sirven como plastificantes. A este respecto se usan aceites habituales en la industria y conocidos por el experto. Se prefieren aquéllos que contienen de poco a ningún hidrocarburo poliaromático. Son adecuados TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), MES (Mild Extraction Solvate) y aceites nafténicos.

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa polibutadieno (BR) [n.º CAS 9003-17-2]. Polibutadieno (BR) comprende en particular dos clases de tipos de polibutadieno distintas. La primera clase presenta un contenido de 1,4-cis (1,4 polibutadieno [n.º CAS 25038-44-2]) de al menos el 90 % y se prepara con ayuda de catalizadores Ziegler/Natta a base de metales de transición. Preferentemente se usan sistemas de catalizador a base de Ti, Ni, Co y Nd (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, tomo E 20, páginas 798 a 812; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pág. 239-364). La temperatura de transición vítrea de estos polibutadienos se encuentra preferentemente en ≤ -90 ºC (determinada por medio de DSC).

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

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa poliisopreno (IR). Poliisopreno (IR) tiene normalmente un contenido de 1,4-cis de al menos el 70 %. Bajo el término IR se encuentran tanto 1,4-cis-poliisopreno [n.º CAS 104389-31-3] preparado de manera sintética, como también caucho natural (NR). De manera sintética se prepara IR tanto por medio de catalizadores de litio como también con ayuda de catalizadores de Ziegler/Natta, preferentemente con catalizadores de titanio y de neodimio (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, tomo E 20, páginas 822 a 840; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pág. 239-364). Preferentemente se usa caucho natural.

También 3,4-poliisopreno, que presenta temperaturas de transición vítrea en el intervalo de -20 a +30 ºC, se encuentra bajo IR.

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa caucho de nitrilo (NBR). NBR [n.º CAS9003-18-3] o [n.º CAS 9005-98-5] se obtiene mediante copolimerización de acrilonitrilo y butadieno en relaciones en masa en el intervalo de aprox. 51 : 48 a 82 : 18. Su preparación se realiza de manera práctica exclusivamente en emulsión acuosa. Las emulsiones resultantes a este respecto se procesan para el uso en el contexto de esta invención para obtener caucho sólido (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 28-29).

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR). H-NBR se prepara a través de hidrogenación completa o parcial de NBR en solución no acuosa usando catalizadores especiales (por ejemplo complejos de piridina-cobalto o complejos de rodio, de rutenio, de iridio o de paladio) (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 30).

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR). XNBR se prepara a través de terpolimerización de butadieno, acrilonitrilo y ácido acrílico o bien ácido metacrílico. La proporción del ácido carboxílico se encuentra entre el 1 % y el 7 % en peso (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 112).

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa caucho de butilo (IIR), en particular caucho de isobuteno/isopreno. El caucho de butilo se prepara a través de una copolimerización de isopreno e isobutileno (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 69 a 71).

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa caucho de halobutilo (XIIR), en particular caucho de clorobutilo (CIIR) o caucho de bromobutilo (BIIR). El caucho de clorobutilo (CIIR) [n.º CAS 68081-82-3] se prepara mediante introducción de gas 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) [n.º CAS 308063-43-6] 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).

Como caucho que va a reticularse con azufre elemental, en una forma de realización preferente alternativa para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa policloropreno (CR). El policloropreno [n.º CAS 9010-98-4] se prepara a partir de cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), eventualmente en presencia de diclorobutadieno o azufre como comonómero, en una polimerización en emulsión. Mediante el uso de agentes reguladores especiales tal como mercaptanos, por ejemplo n-dodecilmercaptano, o disulfuro de xantogeno durante la polimerización pueden prepararse los denominados tipos de mercaptano-CR o bien tipos de disulfuro de xantogeno-CR, que pueden reticularse con óxidos de metal, agentes aceleradores de la vulcanización y azufre. Según esto pueden usarse sistemas de agente acelerador especiales, 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).

Preferentemente se usa como caucho que va a reticularse con azufre elemental para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención por lo menos uno del grupo de caucho natural (NR), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM) [n.º CAS 25038-36-2], cauchos de estireno/diolefina, preferentemente caucho de estireno/butadieno (SBR) [n.º CAS 9003-55-8], en particular E-SBR [n.º CAS 56-81-5], caucho de polibutadieno (BR) [n.º CAS 9003-17-2], 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) [n.º CAS 9010-98-4] o mezclas de dos o más de los cauchos mencionados anteriormente. Los símbolos puestos entre paréntesis se han extraído de la norma DIN ISO 1629.

De manera especialmente preferente se usan como caucho que va a reticularse con azufre elemental para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención por lo menos un caucho del grupo de caucho natural (NR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno/butadieno (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 mencionados anteriormente.

De manera muy especialmente preferente se usa como caucho que va a reticularse con azufre elemental para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención por lo menos un caucho del grupo de caucho natural (NR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno/butadieno (SBR), caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR) o polibutadieno (BR) o mezclas de dos o más de los cauchos

mencionados anteriormente.

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho natural (NR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho de estireno/butadieno (SBR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa polibutadieno (BR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa poliisopreno (IR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho de butilo (IIR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho de halobutilo (XIIR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho de nitrilo(NBR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado (XNBR).

En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, para la parte de caucho en el material compuesto de acuerdo con la invención como caucho que va a reticularse con azufre elemental se usa policloropreno (CR).

Los cauchos que van a usarse para la parte de elastómero pueden encontrarse en forma no funcionalizada. En casos individuales puede mejorarse adicionalmente la adhesión del material compuesto, cuando se funcionaliza el caucho, en particular mediante introducción de grupos hidroxilo, grupos carboxilo o grupos anhídrido de ácido.

Azufre

De acuerdo con la invención, al caucho que va a reticularse para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se añade como agente reticulador/agente de vulcanización azufre elemental [n.º CAS 7704-34-9]. Éste se usa o bien como azufre soluble o insoluble, preferentemente como azufre soluble.

Por azufre soluble se entiende la única forma estable a temperaturas habituales, el ciclooctaazufre amarillo, denominado también azufre S_8 o α-azufre, que está constituido por típicos cristales rómbicos y es muy soluble en sulfuro de carbono. Así se disuelven a 25 ºC en 100 g de CS_2 30 g de α-S (entrada “Schwefel” del online Römpp Chemie Lexikons, Stand August 2004, Georg Thieme Verlag Stuttgart).

Por azufre insoluble se entiende una modificación de azufre que no tiende a la denominada eflorescencia en la superficie de mezclas de caucho. Esta especial modificación de azufre es insoluble en del 60-95 % en sulfuro de carbono.

Donadores de azufre

En una forma de realización preferente alternativa, adicionalmente al azufre elemental se añade al caucho de la parte de elastómero del material compuesto de acuerdo con la invención por lo menos un denominado donador de azufre. Estos donadores de azufre que van a usarse adicionalmente pueden disponer de una acción de agente acelerador con respecto a la vulcanización, o no. Los donadores de azufre que van a usarse preferentemente sin acción de agente acelerador son ditiomorfolina (DTDM) [n.º CAS 103-34-4] o disulfuro de caprolactama (CLD) [n.º CAS 23847-08-7]. Los donadores de azufre que van a usarse preferentemente con acción de agente acelerador son 2-(4-morfolinoditio)benzotiazol (MBSS) [n.º CAS 102-77-2], disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) [n.º CAS 137-26-8], disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) [n.º CAS 97-77-8] o tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT) [n.º CAS 120-54-7] (J. Schnetger “Lexikon der Kautschuktechnik” 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 472 o F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 309 a 310).

El azufre elemental y el donador de azufre que va a usarse de manera adicional eventualmente en formas de realización preferentes se usan en la mezcla de caucho que va a usarse de acuerdo con la invención para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad total en el intervalo de 0,1 a 15 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1-10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho del componente de elastómero.

Si se usan dos o más cauchos como componente de elastómero en la parte de elastómero del material compuesto de acuerdo con la invención, entonces la suma de todos los cauchos sirve como base para las indicaciones mencionadas anteriormente en partes en peso. Esto se aplica a continuación también para todas las otras indicaciones de cantidad para los componentes restantes de un componente de elastómero que va a usarse de acuerdo con la invención para la fabricación de un material compuesto de acuerdo con la invención.

Agente acelerador de la vulcanización

En una forma de realización preferente de acuerdo con la invención puede añadirse al caucho en la parte de elastómero del material compuesto de acuerdo con la invención como aditivo por lo menos un agente acelerador de la vulcanización, que sea adecuado para la vulcanización de azufre con azufre elemental. Los correspondientes agentes aceleradores de la vulcanización se han mencionado en J. Schnetger “Lexikon der Kautschuktechnik” 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 514-515, 537-539 y 586-589.

Los agentes aceleradores de la vulcanización preferentes de acuerdo con la invención son xantogenatos, ditiocarbamatos, disulfuros de tetrametiltiuram, tiuramos, tiazoles, derivados de tiourea, derivados de amina tales como tetraminas, sulfenimidas, piperazinas, carbamatos de amina, sulfenamidas, derivados de ácido ditiofosfórico, derivados de bisfenol o de triazina.

Los agentes aceleradores de la vulcanización especialmente preferentes de acuerdo con la invención son benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida (CBS), benzotiazil-2-terc-butilsulfenamida (TBBS), benzotiazil-2-diciclohexilsulfenamida (DCBS), 1,3-dietiltiourea (DETU), 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y sus sales de cinc (ZMBT), dimetilditiocarbamato de cobre (CDMC), benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS), benzotiazildiciclohexilsulfenamida (DCBS), disulfuro de 2-mercaptobenzotiazol (MBTS), disulfuro de dimetildifeniltiuram (MPTD), disulfuro de tetrabenciltiuram (TBZTD), monosulfuro de tetrametiltioram (TMTM), tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT), disulfuro de tetra-iso-butiltiuram (IBTD), disulfuro de tetraetil-tiuram (TETD), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), N-dimetil-ditiocarbamato de cinc (ZDMC), N-dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC), N-dibutil-ditiocarbamato de cinc (ZDBC), N-etilfenil-ditiocarbamato de cinc (ZEBC), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), diisobutilditiocarbamato de cinc (ZDiBC), N-pentametilenditiocarbamato de cinc (ZPMC), N-etilfenilditiocarbamato de cinc (ZEPC), cinc-2-mercaptobenzotiazol (ZMBT), etilentiourea (ETU), dietilditiocarbamato de teluro (TDEC), dietiltiourea (DETU), N,N-etilen-tiourea (ETU), difeniltiourea (DPTU), trietiltrimetiltriamina (TTT); N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenimida (TBSI); 1,1'-ditiobis(4-metil-piperazina); carbamato de hexametilendiamina (HMDAC); benzotiazil-2-terc-butilsulfenamida (TOBS), N,N'-dietiltiocarbamil-N'-ciclohexil-sulfenamida (DETCS), N-oxidietilen-ditiocarbamil-N'-oxidietilensulfenamida (OTOS), 4,4'-dihidroxidifenilsulfona (bisfenol S), isopropilxantogenato de Zn (ZIX), sales de selenio, de teluro, de plomo, de cobre y alcalinotérreas de ácidos ditiocarbámicos; N-pentametilenditiocarbamato de pentametilenamonio; derivados de ácido ditiofosfórico; ciclohexiletilamina; dibutilamina; polietilenpoliaminas o polietilenpoliiminas tal como por ejemplo trietilentetramina (TETA).

Los agentes aceleradores de la vulcanización se usan preferentemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 15 partes en peso, preferentemente 0,1 - 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho del componente de elastómero.

Activador

En una forma de realización preferente de acuerdo con la invención se añade al caucho para la parte de elastómero del material compuesto de acuerdo con la invención como aditivo óxido de cinc [n.º CAS 1314-13-2] y ácido esteárico [n.º CAS 57-11-4] u óxido de cinc y ácido 2-etilhexanoico [n.º CAS 149-57-5] o estearato de cinc [n.º CAS

557-05-1]. El uso del óxido de cinc se realiza como activador para la vulcanización de azufre. La elección de una cantidad adecuada es posible para el experto sin gran esfuerzo. Si se usa el óxido de zinc en una dosificación algo más alta, entonces conduce esto a una formación aumentada de enlaces monosulfídicos y con ello a una estabilidad frente al envejecimiento mejorada del componente de caucho. En el caso del uso de óxido de cinc, el componente de caucho de acuerdo con la invención contiene además ácido esteárico (ácido octadecanoico). Esto se conoce por el experto teniendo en cuenta que éste tiene en la tecnología de caucho un amplio espectro de acción. Así, una de sus acciones consiste en que éste conduce a una dispersión mejorada de los agentes aceleradores de la vulcanización en el componente de elastómero. Además se produce una formación de complejos con iones cinc en el contexto de la vulcanización de azufre. Como alternativa al ácido esteárico puede usarse también ácido 2-etilhexanoico.

Preferentemente se usa óxido de cinc en una cantidad de 0,5 a 15 partes en peso, preferentemente de 1 a 7,5 partes en peso, de manera especialmente preferente de 1 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho en la parte de elastómero.

Preferentemente se usa ácido esteárico o bien ácido 2-etilhexanoico en una cantidad de 0,1 a 7 partes en peso, preferentemente de 0,25 a 7 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de la parte de elastómero.

Como alternativa o sin embargo también adicionalmente a la combinación de óxido de cinc y ácido esteárico puede usarse en una forma de realización preferente estearato de cinc. En este caso se usa habitualmente una cantidad de 0,25 a 5 partes en peso, preferentemente de 1 a 3 partes en peso, en cada caso con respecto a 100 partes en peso del caucho de la parte de elastómero en la parte de material compuesto de acuerdo con la invención. Como alternativa al estearato de cinc puede usarse también la sal de cinc del ácido 2-etilhexanoico.

En una forma de realización preferente alternativa, además del azufre elemental, puede realizarse la reticulación en la parte de elastómero de la parte de material compuesto de acuerdo con la invención también como reticulación de azufre-peróxido mixta.

Otros componentes

Además, el componente de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención en una forma de realización preferente por lo menos otro componente de la serie de cargas, agentes de masticación, plastificantes, principios activos de procesamiento, agentes protectores frente al envejecimiento, frente a UV o frente a ozono, agentes de pegajosidad, pigmentos o colorantes, agentes expansores, agentes ignífugos, agentes de desmoldeo, agentes de refuerzo o sistemas de adhesión.

En el caso del uso de cargas en el componente de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos una carga de la serie de ácido silícico, hollín, silicatos, óxidos o cargas orgánicas.

Ácido silícico o “sílice” (Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, “Silica”, pág. 635-645), se usa en particular como ácido silícico pirogénico (ibídem pág. 635-642) o como ácido silícico precipitado (ibídem 642-645), prefiriéndose de acuerdo con la invención el ácido silícico precipitado [n.º CAS 112926-00-8 o n.º CAS 7631-86-9]. Los ácidos silícicos precipitados tienen una superficie especifica de 5 a 1000 m^2/g determinada según BET, preferentemente una superficie especifica de 20 a 400 m^2/g. Éstos se obtienen mediante tratamiento de vidrio soluble con ácidos inorgánicos, usándose preferentemente ácido sulfúrico. Los ácidos silícicos pueden encontrarse eventualmente también como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tal como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti. De acuerdo con la invención preferentemente se usan ácidos silícicos con superficies específicas en el intervalo de 5 a 1000 m^2/g, más preferentemente en el intervalo de 20 a 400 m^2/g, en cada caso determinadas según BET.

Los hollines [n.º CAS 1333-86-4] que van a usarse en una forma de realización como cargas en el componente de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se conocen igualmente por el experto (véase entrada “carbon” o bien “carbon black” en Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 5 pag. 95-158). Éstos se preparan preferentemente según el procedimiento gas black, furnace black, lamp black o thermal black y se designan según la nueva nomenclatura ASTM (ASTM D 1765 y D2516) 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, N642, 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 hollines que van a usarse eventualmente como carga tienen preferentemente superficies BET en el intervalo de 5 a 200 m^2/g.

Otras cargas preferentes que pueden usarse en el componente de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención son aquéllas del grupo de los silicatos sintéticos, en particular silicato de aluminio, de los silicatos alcalinotérreos, en particular silicato de magnesio o silicato de calcio con

superficies BET en el intervalo de 20 a 400 m^2/g y diámetros de partícula primaria en el intervalo de 5 a 400 nm, silicatos naturales, tal como caolín, tierra de diatomeas y otros ácidos silícicos que se producen de manera natural, de los óxidos metálicos, en particular óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de calcio, de los carbonatos metálicos, en particular carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de cinc, de los sulfatos metálicos, en particular sulfato de calcio, sulfato de bario, de los hidróxidos metálicos, en particular hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, de las fibras de vidrio o productos de fibra de vidrio (listones, cordones 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 uso de agentes de masticación adicionales en el componente de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos un agente de masticación de la serie de tiofenoles, sales de tiofenolcinc, disulfuros aromáticos sustituidos, peróxidos, derivados de ácido tiocarboxílico, nitrosocompuestos, derivados de hidrazina, Porofores (agentes expansores) o complejos metálicos, en particular hemiporfirazina de hierro, ftalocianina de hierro, acetonilacetato de hierro o su sal de cinc (J. Schnetger “Lexikon der Kautschuktechnik” 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, página 1 a 2). El modo de funcionamiento de los agentes de masticación se describe en el documento EP 0 603 611 A1.

En el caso del uso de plastificantes adicionales en el componente de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos un plastificante de la serie de 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 uso de principios activos de procesamiento adicionales en el componente de elastómero para la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos un principio activo de procesamiento de la serie de ácidos grasos, derivados de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos o caucho facticio (F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 337 a 338). El caucho facticio, también conocido como caucho de aceite, es un material a modo de caucho que se produce mediante la reticulación de aceites minerales y vegetales insaturados, en Europa sobre todo de aceite de colza y aceite de ricino así como en América adicionalmente de aceite de soja. Véase para ello también http://de.wikipedia.org/wiki/Faktis.

En el caso del uso de agentes protectores frente al envejecimiento, frente a UV y frente a ozono adicionales en el componente de elastómero se usa preferentemente por lo menos un agente protector frente al envejecimiento, frente a UV y frente a ozono de la serie de estabilizadores UV, en particular hollín – siempre que no se use ya como carga - o dióxido de titanio, ceras protectoras frente a ozono, aditivos que descomponen hidroperóxidos (fosfito de tris-nonilfenilo), estabilizadores de metales pesados, fenoles sustituidos, diarilaminas, p-fenilendiaminas sustituidas, compuestos de mercapto heterocíclicos, ceras de parafina, ceras microcristalinas o parafenilendiaminas (F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 338 a 344).

En el caso del uso de resinas de agentes de pegajosidad adicionales en el componente de elastómero de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos una resina de agente de pegajosidad de la serie resina natural, resina de hidrocarburo o resina fenólica (F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 345 a 346).

En el caso del uso de pigmentos y colorantes adicionales en el componente de elastómero de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos un pigmento o colorante de la serie dióxido de titanio – siempre que no se use ya como agente protector frente a UV –, Lithopone, óxido de cinc, óxido de hierro, azul ultramarino, óxido de cromo, sulfuro de antimonio o colorantes orgánicos (F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 345).

En el caso del uso de agentes expansores adicionales en el componente de elastómero de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos un agente expansor de la serie de bencenosulfohidrazida, dinitrosopentametilentretramina o azodicarbonamida (F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 346).

En el caso del uso de agentes ignífugos adicionales en el componente de elastómero de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos un agente ignífugo de la serie de oxihidrato de aluminio, agentes ignífugos halogenados o agentes ignífugos que contienen fósforo (F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 346).

En el caso del uso de agentes de desmoldeo en el componente de elastómero de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se usa preferentemente por lo menos un agente de desmoldeo de la serie de ácidos grasos y de aceite saturados y parcialmente insaturados o sus derivados, en particular ésteres de

ácidos grasos, sales de ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos. En el caso de la aplicación de los agentes de desmoldeo sobre la superficie del molde pueden usarse 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.

En el caso del uso de agentes de refuerzo (fibras) en el componente de elastómero de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención para el refuerzo de los materiales vulcanizados se usa preferentemente por lo menos un agente de refuerzo en forma de fibras a base de vidrio, de acuerdo con el documento US-A-4.826.721 o cordones, tejidos, fibras de poliamidas alifáticas o aromáticas (Nylon®, Aramid®), de poliésteres o de productos de fibra natural. Pueden usarse tanto fibras cortadas como también fibras sinfín (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 498 y 528). Una lista a modo de ejemplo de agentes de refuerzo habituales en la industria del caucho se encuentra por ejemplo en F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 823 a 827.

Las formas de aparición incluidas de acuerdo con la invención del componente de elastómero de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención son materiales vulcanizados espumados, goma celular o también goma esponjosa (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 322-323 y 618). En una forma de realización preferente se preparan materiales vulcanizados espumados con ayuda de agentes expansores.

Preferentemente, el componente de elastómero que va a reticularse con azufre, que va a usarse para el procedimiento de conformación de acuerdo con la invención, de la parte de elastómero en el material compuesto de acuerdo con la invención se procesa a partir de por lo menos un caucho, azufre y eventualmente otras partes constituyentes por medio del proceso del denominado procesamiento de mezcla con ayuda de una mezcladora interna o de una laminadora para obtener una mezcla de caucho que puede vulcanizarse y con ello se prepara para el verdadero procedimiento de conformación. En este procesamiento de mezcla se mezclan entre sí de manera intima las partes constituyentes de las mezclas de caucho. En principio puede realizarse la preparación de mezcla de manera discontinua por medio de mezcladora interna o laminadora o de manera continua por medio de una prensa extrusora (J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 275 y 315 a 318).

Componente de poliamida

La poliamida que va a usarse para el componente de poliamida del material 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. Las poliamidas que van a usarse preferentemente son PA6, PA6 6, PA6 10 [n.º CAS 9011-52-3], PA8 8, PA6 12 [n.º CAS26098-55-5], PA8 10, PA10 8, PA9, PA6 13, PA6 14, PA8 12, PA10 10, PA10, PA8 14, PA14 8, PA10 12, PA11 [n.º CAS 25035-04-5], PA10 14, PA12 12 o PA12 [n.º CAS 24937-16-4]. La caracterización de las poliamidas usada en el contexto de la presente solicitud corresponde a la norma internacional, indicando la(s) primera(s) cifra(s) el número de átomos de C de la diamina de partida y la(s) última(s) cifra(s) el número de átomos de C del ácido dicarboxílico. Si se indica sólo un número, tal como en el caso de la PA6, entonces esto significa que se ha partido de un ácido α,ω-aminocarboxílico o bien de la lactama derivada del mismo, en el caso de la PA6 se ha partido por tanto de la ε-caprolactama; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, páginas 272 y siguientes, VDI-Verlag, 1976. De acuerdo con la invención de manera especialmente preferente, para la masa moldeable de poliamida que va a usarse en el proceso de moldeo por inyección de 2K para la fabricación del material compuesto de acuerdo con la invención se usa PA6 [n.º CAS 25038-54-4] o PA6 6 [n.º CAS 32131-17-2], en particular PA6. La preparación de las poliamidas es estado de la técnica. Lógicamente pueden usarse sin embargo también copoliamidas que se basan en las poliamidas mencionadas anteriormente.

Para la preparación de poliamidas se han conocido una pluralidad de modos de procedimiento, usándose, dependiendo del producto final deseado, distintos módulos de monómeros, distintos agentes reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular pretendido o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores pretendidos más tarde. Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de las poliamidas que van a usarse de acuerdo con la invención discurren preferentemente a través de la policondensación en la masa fundida o a través de la poliadición de correspondientes lactamas. A las reacciones de poliadición de lactamas pertenecen la polimerización de lactama hidrolítica, la polimerización de lactama alcalina, la polimerización de lactama aniónica activada así como la polimerización de lactama catiónica. La preparación de poliamidas mediante policondensación térmica así como mediante polimerización de lactama la conoce el experto, véase entre otras cosas Nylon Plastics Handbook, Hanser-Verlag München 1995, páginas 17-27 y Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, München1998, páginas 22-57.

Las poliamidas que van a usarse preferentemente de acuerdo con la invención son poliamidas parcialmente cristalinas, alifáticas que pueden prepararse partiendo de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con por lo menos 5 miembros de anillo o correspondientes aminoácidos. De acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519

A1 tienen las poliamidas parcialmente cristalinas una entalpía de fusión de más de 25 J/g, medida con el procedimiento DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión. Éstas se diferencian debido a ello de las poliamidas semicristalinas que tienen una entalpía de fusión en el intervalo de 4 a 25 J/g, medida con el procedimiento DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión y de las poliamidas amorfas con una entalpía de fusión inferior a 4 J/g, medida con el procedimiento DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión.

Como productos de partida para la fabricación de la parte a base de poliamida del material compuesto de acuerdo con la invención se tienen en consideración preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, de manera especialmente preferente ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftállico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, de manera especialmente preferente tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina,1,9-nonanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los isómeros de diaminodiciclohexilmetano, diaminodiciclohexilpropanos, bis-aminometil-ciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, ácidos aminocarboxílicos, en particular ácido aminocaproico o las correspondientes lactamas. Están incluidas las copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

Se prefieren especialmente poliamida 6 (PA6), poliamida 6 6 (PA6 6) o caprolactama como copoliamidas que contienen comonómeros, de manera muy especialmente preferente copoliamidas estadísticas, parcialmente cristalinas, alifáticas, en particular PA6/6 6.

Se usa ε-caprolactama [n.º CAS 105-60-2] preferentemente entre otras cosas para la preparación de poliamida. A partir de ciclohexanona se prepara mediante reacción con el hidrogenosulfato o el clorhidrato de la hidroxilamina en primer lugar ciclohexanonaoxima. Ésta se convierte mediante una transposición de Beckmann en ε-caprolactama.

El adipato de hexametilendiamina [n.º CAS 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 6 6. El nombre trivial sal de AH se deriva de las letras iniciales de las sustancias de partida. PA6 y/o PA 6 6 parcialmente cristalinas que van a usarse de acuerdo con la invención pueden obtenerse por ejemplo con la denominación Durethan® por Lanxess Deutschland GmbH, Köln, Alemania.

Lógicamente pueden usarse también mezclas de estas poliamidas, siendo discrecional la relación de mezcla. Pueden estar contenidas además proporciones de masas moldeables de poliamida recicladas y / o materiales reciclados de fibras en el componente de poliamida.

Igualmente pueden usarse también mezclas de distintas poliamidas, asumiendo suficiente compatibilidad. Las combinaciones de poliamida compatibles las conoce el experto. Las combinaciones de poliamida que van a usarse preferentemente son PA6/PA6 6, PA12/PA10 12, PA12/12 12, PA6 12/PA12, PA6 13/PA12, PA10 14/PA12 o PA610/PA12 así como las correspondientes combinaciones con PA11, de manera especialmente preferente PA6/PA6 6. En caso de duda pueden determinarse combinaciones compatibles mediante ensayos rutinarios.

En lugar de poliamidas alifáticas puede usarse ventajosamente también una poliamida parcialmente aromática, cuya proporción de ácido dicarboxílico procede en del 5 % al 100 % en mol de ácido dicarboxílico aromático con 8 a 22 átomos de C y que tiene preferentemente un punto de fusión de cristalito T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de al menos 250 ºC, de manera especialmente preferente de al menos 260 ºC y en particular preferentemente de al menos 270 ºC. Las poliamidas de este tipo se designan habitualmente con la adición de T (= teilaromatisch, parcialmente aromática). Éstas pueden prepararse a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, eventualmente con adición de un ácido ω-aminocarboxílico o la correspondiente lactama. Los tipos adecuados son preferentemente PA6 6/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD representa 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 bien una lactama. La poliamida parcialmente aromática puede usarse también como combinación con otra poliamida, preferentemente alifática, de manera especialmente preferente con PA6, PA6 6, PA11 o PA12.

Otra clase de poliamida adecuada son poliamidas transparentes; éstas son amorfas en la mayoría de los casos, sin embargo pueden ser también microcristalinas. Pueden usarse o bien de por sí o en mezcla con poliamidas alifáticas y/o parcialmente aromáticas, preferentemente con PA6, PA6 6, PA11 o PA12. Para conseguir una buena adhesión no depende esto de la magnitud de la transparencia; en este caso es decisivo que el punto de transición vítrea T_g, medido de acuerdo con la norma ISO 11357-3, asciende a al menos 110 ºC, preferentemente a al menos 120 ºC, de manera especialmente preferente a al menos 130 ºC y de manera especialmente preferente a al menos 140 ºC. Son poliamidas transparentes preferentes:

- la poliamida de ácido 1,12-dodecanodioico y 4,4'-diaminodiciclohexilmetano (PAPACM12), en particular partiendo de un 4,4'-diaminodiciclohexilmetano con una proporción 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, eventualmente en mezcla con 4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
- la copoliamida de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano a partir de laurinlactama o caprolactama,
- la (co)poliamida de ácido 1,12-dodecanodioico o ácido sebácico, 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetano y eventualmente laurinlactama o caprolactama,
- la copoliamida de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y laurinlactama o caprolactama,
- la poliamida de ácido 1,12-dodecanodioico y 4,4'-diaminodiciclohexilmetano (con baja proporción 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, eventualmente en mezcla con hexametilendiamina,
- la copoliamida de bis(4-amino-3-metil-5-etil-ciclohexil)metano, eventualmente junto con otra diamina, así como ácido isoftálico, eventualmente junto con otro ácido dicarboxílico,
- la copoliamida de una mezcla de m-xililendiamina y otra diamina, por ejemplo hexametilendiamina, así como ácido isoftálico, eventualmente junto con otro ácido dicarboxílico tal como por ejemplo ácido tereftálico y/o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico,
- 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.

Estos ejemplos pueden variarse en gran parte mediante adición de otros componentes, preferentemente caprolactama, laurinlactama o combinaciones de diamina/ácido dicarboxílico, o mediante sustitución parcial o completa de componentes de partida por otros componentes.

Las lactamas o bien ácidos ω-aminocarboxílicos, que se usan como monómeros formadores de poliamida, contienen de 4 a 19 y en particular de 6 a 12 átomos de carbono. De manera especialmente preferente se usan ε-caprolactama, ácido ε-aminocaproico, caprillactama, ácido ω-aminocaprílico, laurinlactama, ácido ω-aminododecanoico y/o ácido ω-aminoundecanoico.

Las combinaciones de diamina y ácido dicarboxílico son por ejemplo hexametilendiamina/ácido adípico, hexametilendiamina/ácido dodecanodioico, octametilendiamina/ácido sebácico, decametilendiamina/ácido sebácico, decametilendiamina/ácido dodecanodioico, dodecametilendiamina/ácido dodecanodioico y dodecametilendiamina/ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. Además de esto pueden usarse sin embargo también todas las otras 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/laurinlactama, decametilendiamina/ácido tereftálico/laurinlactama o dodecametilendiamina/ácido 2,6-naftalendicarboxílico/laurinlactama.

Las masas moldeables de poliamida en el sentido de esta invención son preparaciones de poliamidas para la preparación del componente de poliamida en el material compuesto de acuerdo con la invención, que se realizaron para la mejora de las propiedades de procesamiento o para la modificación de las propiedades de uso. La preparación del componente a base de poliamida que va a usarse de acuerdo con la invención para el material compuesto se realiza mediante mezclado de los componentes que van a usarse como productos de partida poliamida, polioctenámero y polibutadieno en por lo menos una herramienta de mezclado. Mediante esto, como productos intermedios se obtienen masas moldeables. Estas masas moldeables – con frecuencia denominadas también como masas moldeables termoplásticas – pueden estar constituidas o bien exclusivamente por los componentes poliamida, polioctenámero y polibutadieno, o sin embargo adicionalmente a estos componentes pueden contener aún otros componentes. En el último caso puede variarse por lo menos uno de los componentes poliamida, polioctenámero y polibutadieno en el contexto de los intervalos de cantidad indicados de modo que la suma de todas las partes en peso en el componente a base de poliamida resulte siempre 100.

En una forma de realización preferente, estas masas moldeables de poliamida contienen adicionalmente a la poliamida, al polioctenámero y al polibutadieno por lo menos una de las siguientes adiciones

(I) otros polímeros tal como por ejemplo modificadores de la resistencia al choque, ABS (ABS = acrilonitrilo-butadieno-estireno) o polifenileneter. A este respecto ha de prestarse atención a que no tenga lugar ninguna inversión de fases, que se forme por tanto la matriz de la masa moldeable a partir de poliamida, o que se encuentre al menos una red interpenetrante. El experto conoce que la morfología de fases depende en primer lugar de las proporciones en volumen de los polímeros individuales así como de las viscosidades en masa fundida. Cuando el otro polímero tiene una viscosidad en masa fundida claramente más alta que la poliamida, forma la poliamida también la matriz cuando se encuentra en menos del 50 por ciento en volumen de la proporción de termoplásticos, por ejemplo en aproximadamente el 40 por ciento en volumen. Esto es relevante

en particular en el caso de combinaciones con polifenilenéteres;

(II) sustancias de refuerzo en forma de fibras, en particular fibras de vidrio con sección transversal redonda o plana, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de acero inoxidable o triquitos de titanato de potasio;

(III) cargas, en particular talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de zirconio, 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, hollín conductor, fibrillas de grafito, esferas macizas de vidrio, esferas huecas de vidrio o vidrio molido;

(IV) plastificantes, en particular ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con 2 a 20 átomos de C en el componente alcohol o amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente amina, preferentemente amidas del ácido bencenosulfónico,

(V) pigmentos y/o colorantes, en particular hollín, óxido de hierro, sulfuro de cinc, azul ultramarino, nigrosina, pigmentos de brillo perlado o laminillas de metal;

(VI) 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 tal como melam, melem, melon, compuestos de melamina, en particular pirofosfato de melamina o polifosfato de melamina, polifosfato de amonio así como compuestos orgánicos de fósforo o bien sus sales, en particular difenilfosfato de resorcinol, ésteres de ácido fosfónico o fosfinatos metálicos;

(VII) coadyuvantes de procesamiento, en particular parafinas, alcoholes grasos, amidas de ácido graso, ésteres de ácido graso, ácidos grasos saponificados, ceras de parafina, montanatos, ceras montana o polisiloxanos así como

(VIII) estabilizadores, en particular sales de cobre, sales de molibdeno, complejos de cobre, fosfitos, fenoles estéricamente impedidos, aminas secundarias, absorbedores UV o estabilizadores HALS.

La mezcla que va a usarse de acuerdo con la invención de polioctenámero y polibutadieno se introduce de distinta manera en la poliamida o bien en la masa moldeable de poliamida para la por lo menos una parte de poliamida de la parte de material compuesto de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferente se añade el polioctenámero y el polibutadieno, también como mezcla básica de polioctenámero y polibutadieno, o bien durante la preparación de mezcla de las masas moldeables de poliamida junto con los demás aditivos a la poliamida, o se añade como mezcla básica a la poliamida durante la preparación de mezcla, o se alimenta durante el proceso de moldeo por inyección como mezcla con la masa moldeable de poliamida, que se usa preferentemente como granulado, a través de un embudo de dosificación a la unidad de inyección.

En una forma de realización preferente alternativa se prepara la masa moldeable de poliamida que contiene polioctenámero/polibutadieno en forma de una mezcla de granulado (mezcla en seco, Dry Blend, véase Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie, editado por B. Carlowitz, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, pág. 266) de al menos una masa moldeable de poliamida, que contiene al menos un polioctenámero y/o al menos un polibutadieno y una masa moldeable de poliamida, que no contiene ni polioctenámero ni polibutadieno, y con ello se obtiene una masa moldeable de poliamida con una concentración de polioctenámero/polibutadieno adaptada.

En otra forma de realización preferente alternativa se mezcla al menos una solución que contiene al menos un polioctenámero y/o al menos un polibutadieno en un disolvente adecuado con una solución de poliamida en un disolvente adecuado. Cuando, partiendo de esta solución, se separan por destilación los disolventes, se obtiene tras el secado la masa moldeable de poliamida que contiene polioctenámero/polibutadieno.

En otra forma de realización preferente alternativa se realiza la adición de polioctenámero y polibutadieno, como alternativa también como mezcla básica de polioctenámero y polibutadieno, durante el proceso de moldeo por inyección como mezcla con la masa moldeable de poliamida, que se usa en la mayoría de los casos como granulado, a través de un embudo de dosificación de la unidad de inyección.

De acuerdo con la invención de manera especialmente preferente se realiza la adición de polioctenámero y polibutadieno, como alternativa también como mezcla básica de polioctenámero y polibutadieno, a la poliamida a través de un dispositivo de dosificación, para sustancias sólidas preferentemente a través de un embudo de dosificación, para sustancias líquidas preferentemente a través de una bomba de dosificación, durante la preparación de mezcla junto con los demás aditivos.

Procedimiento de conformación

El material compuesto de acuerdo con la invención puede fabricarse en una sola etapa o en dos etapas mediante por lo menos un procedimiento de conformación de la serie de extrusión, extrusión de lámina plana, soplado de

láminas, moldeo por extrusión y soplado, coextrusión, calandrado, colada, procedimiento de compresión, procedimiento de estampación por inyección, procedimiento de compresión por transferencia, procedimiento de inyección-compresión por transferencia o moldeo por inyección o sus procedimientos especiales, en particular técnica de inyección de gas, preferentemente mediante moldeo por inyección de múltiples componentes, de manera especialmente preferente mediante moldeo por inyección de 2 componentes, también denominado como moldeo por inyección de 2K.

Por el procedimiento de conformación de la extrusión se entiende de acuerdo con la invención fabricación continua de productos semiacabados de plástico, en particular de láminas, placas, tubos o perfiles. En el caso del procedimiento de extrusión, la denominada prensa extrusora que está constituida por husillos y cilindros, se prensa la masa de plástico bajo presión de manera continua por un molde. En la práctica se usan prensas extrusoras de un solo husillo, de doble husillo o tipos de construcción especiales. Con la elección del molde se ajuste la geometría de sección transversal deseada del material extruido (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, vol. 28, Plastics Processing, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pág. 169 a 177).

En la extrusión de mezclas de caucho se realiza tras el paso por el molde aún la vulcanización. En este caso se diferencia entre procedimiento de vulcanización con presión y procedimiento de vulcanización sin presión (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 597 a 727). En el caso del procedimiento de conformación de la coextrusión se unen las masas moldeables de poliamida y las masas de caucho delante del orificio de conformación, para obtener tras la vulcanización del material extruido un material compuesto de poliamida y elastómero (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, vol. 28, Plastics Processing, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pág. 177). La coextrusión de masa moldeable de poliamida y masa de caucho puede realizarse también de manera secuencial, es decir conectada posteriormente (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, páginas 852 a 853). En la carga y la vulcanización según el procedimiento de extrusión de dos etapas se reviste un perfil fabricado en una primera etapa de una masa moldeable de poliamida, por ejemplo un tubo, con una masa de caucho y eventualmente se vulcaniza con presión. De manera correspondiente se procede con placas de masas moldeables de poliamida (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª adición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 977 a 978).

Con los procedimientos de conformación de extrusión de lámina plana, soplado de láminas, moldeo por extrusión y soplado, coextrusión, calandrado o colada pueden obtenerse láminas o laminados (Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie, editado por B. Carlowitz, Carl Hanser Verlag München Wien, 1990, pág. 422 a 480). Las poliamidas y mezclas de caucho que van a reticularse con azufre pueden unirse con estos procedimientos para dar laminados de múltiples capas y láminas de múltiples capas. Eventualmente, tras la fabricación de láminas se vulcaniza el componente de caucho. Las láminas de múltiples capas coextruidas son de gran importancia para la técnica de envasado.

En el procedimiento de compresión (*compression molding*) se fabrican piezas en bruto en primer lugar a través de la extrusión con posterior punzonado o corte de la mezcla de caucho no vulcanizada. Las piezas en bruto se colocan en las cavidades de un molde calentado previamente hasta la temperatura de vulcanización. Con aplicación de presión y calor se realiza la conformación en la geometría de pieza moldeada deseada y se inicia la vulcanización (F. Röthemeyer, F. Sommer "Kautschuktechnologie", 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 729 a 738). En el *compression molding* de termoplásticos se procede de manera análoga. En este caso se enfría el molde hasta el desmoldeo (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, vol. 28, Plastics Processing, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pág. 167).

La estampación por inyección (*injection-compression molding*) es un procedimiento especial del moldeo por inyección para la fabricación de piezas de plástico de alta precisión sin deformación. A este respecto se inyecta en el molde la masa fundida de plástico sólo con baja presión de cierre, lo que conduce a una ligera abertura de las mitades de molde. Para el llenado de toda la cavidad de molde se aplica toda la presión de cierre y así se moldea de manera definitiva la pieza moldeada (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, vol. 28, Plastics Processing, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pág. 187). En la estampación por inyección de cauchos se procede de manera análoga, inyectándose la mezcla de caucho en un molde calentado hasta la temperatura de vulcanización. Con el cierre del molde 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).

Para el procedimiento de compresión por transferencia y procedimiento de compresión-inyección por 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.

El moldeo por inyección – con frecuencia denominada también fundición por inyección o procedimiento de fundición por inyección – es un procedimiento de conformación primaria que se usa principalmente en el procesamiento de plástico. Con este procedimiento pueden prepararse de manera económica piezas moldeadas que pueden usarse directamente sin mecanizado posterior en gran número de piezas. Para ello se plastifica con una máquina de moldeo por inyección el respectivo material polimérico en una unidad de inyección y se inyecta en un molde de

moldeo por inyección. El espacio hueco, la cavidad, del molde determina la forma de la pieza acabada. Actualmente pueden prepararse piezas de pocos décimos de gramo hasta en el intervalo mayor de kilogramos mediante moldeo por inyección (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª edición, vol. 28, Plastics Processing, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011, pág. 181 a 189).

En el moldeo por inyección de múltiples componentes se unen varios componentes en el procedimiento de fundición por inyección para dar una parte de material compuesto. En el moldeo por inyección de 2 componentes se unen dos componentes en el procedimiento de fundición por inyección para dar un material compuesto o bien parte de material compuesto. Preferentemente se unen de acuerdo con la invención un componente de poliamida y un componente de elastómero en el procedimiento de fundición por inyección de 2 componentes para dar un material compuesto. El procedimiento de fundición por inyección de 2 componentes puede hacerse funcionar tanto en un proceso de una sola etapa como también 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).

En el proceso de dos etapas, a partir de la masa moldeable de poliamida que contiene polioctenámero/polibutadieno que va a usarse de acuerdo con la invención se fabrica en primer lugar la pieza moldeada rígida, termoplástica en particular mediante uno de los procedimientos de procesamiento anteriormente mencionados, preferentemente mediante moldeo por inyección. Esta pieza moldeada termoplástica puede almacenarse en caso necesario.

En otra etapa se carga la pieza moldeada de poliamida con el componente de elastómero por medio de uno de los procedimientos de procesamiento mencionados anteriormente, preferentemente mediante moldeo por inyección, y se expone a las condiciones de vulcanización del caucho.

La fabricación puede realizarse también con una máquina (proceso de una sola etapa), que dispone preferentemente de una placa de inversión o un plato giratorio, y/o de correspondiente técnica de molde, preferentemente por medio de correderas, que liberan de manera temporalmente retardada zonas de la cavidad para el segundo componente. Con el uso de una máquina, que dispone de una placa de inversión, un plato giratorio o un molde que dispone de una o varias correderas, se fabrica habitualmente en un primer ciclo una pieza previamente inyectada a partir del componente de poliamida en una cavidad del molde, la primera estación. Tras un movimiento de giro del molde, o por medio de técnica de inversión, se lleva la pieza previamente inyectada a una segunda estación, de inyección de acabado geométricamente modificada (por ejemplo por medio de la técnica giratoria mediante un giro de 180 º o bien 120 º en moldes de tres cavidades o por medio de una técnica de válvula de cierre, el denominado procedimiento Core-Back) y en un segundo ciclo se inyecta la mezcla de caucho para la parte de elastómero, que puede obtenerse a partir de caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental. Tras conseguir la estabilidad de desmoldeo del componente de elastómero puede desmoldarse.

Las temperaturas de masa fundida de la poliamida que va a usarse de acuerdo con la invención como componente termoplástico se encuentran preferentemente en el intervalo de 180 a 340 ºC, de manera especialmente preferente en el intervalo de 200 a 300 ºC. Las temperaturas de molde de las zonas calentadas termoplásticas se encuentran preferentemente en el intervalo de 20 a 200 ºC, de manera especialmente preferente en el intervalo de 60 a 180 ºC. Las temperaturas de masa preferentes de la mezcla de caucho para la parte de elastómero, que puede obtenerse a partir de caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental, en el cilindro de plastificación se encuentran en el intervalo de 20 a 150 ºC, preferentemente en el intervalo de 60 a 100 ºC. Las temperaturas de vulcanización preferentes del componente de elastómero se encuentran en el intervalo de 120 a 220 ºC, preferentemente en el intervalo de 140 a 200 ºC. En una forma de realización preferente, tras el desmoldeo del componente de elastómero de la cavidad del molde se realiza un calentamiento. En el sentido físico calentar significa que un cuerpo sólido se calienta hasta una temperatura por debajo de la temperatura de fusión. Esto se realiza durante un tiempo más largo – de algunos minutos hasta algunos días. Mediante la movilidad elevada de los átomos pueden compensarse así defectos estructurales y mejorarse la estructura cristalina en el orden de corto alcance y de gran alcance. De esta manera puede evitarse el proceso de fusión y enfriamiento (extremadamente) lento para el ajuste de la estructura cristalina. Un calentamiento en el sentido de la presente invención se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 120 a 220 ºC, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 140 a 200 ºC.

Estos valores son considerables dependiendo de la geometría de la pieza de construcción (por ejemplo el espesor así como la longitud de recorrido de flujo), del tipo y posición de la configuración de mazarota (por ejemplo canal caliente o frío), así como de los valores característicos del material específicos. La fase de moldeo por compresión se encuentra preferentemente en intervalos de 0 a 3000 bar con tiempos de moldeo por compresión de 0 segundos hasta la apertura del molde.

En una forma de realización preferente, alternativa de la presente invención se fabrica el material compuesto de acuerdo con la invención a partir de una parte de poliamida y una parte de elastómero en la denominada fundición por inyección de 2 componentes invertida (fundición por inyección de 2K), es decir en el orden primero el componente blando, después el componente duro, fabricándose la parte de poliamida a su vez a partir de la masa moldeable de poliamida que contiene polioctenámero y polibutadieno que va a usarse de acuerdo con la invención y

la parte de elastómero a partir del caucho que va a reticularse en presencia de azufre libre.

En la fundición por inyección de 2K invertida se moldea por inyección por tanto en primer lugar la mezcla de caucho para la parte de elastómero, que puede obtenerse a partir de caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental, y se vulcaniza, después se inyecta la masa moldeable de poliamida que va a usarse de acuerdo con la invención, que contiene polioctenámero y polibutadieno. Precisamente tal como en el proceso de moldeo por inyección de 2K (convencional) puede realizarse la fabricación en una máquina (proceso en una sola etapa), que dispone preferentemente de una placa de inversión o un plato giratorio, y/o de correspondiente técnica de molde, preferentemente por medio de correderas, que liberan de manera temporalmente retardada zonas de la cavidad para el segundo componente. Los correspondientes parámetros de moldeo por inyección pueden aceptarse por el proceso de moldeo por inyección de 2K (convencional) (temperaturas del cilindro, temperaturas del molde, tiempos de vulcanización, moldeo por compresión, tiempos de moldeo por compresión, etc.). Cuando no se vulcaniza completamente el componente de elastómero, sino que se vulcaniza inicialmente sólo hasta obtener la estabilidad dimensional y entonces se inyecta la masa moldeable de poliamida, se experimenta una ventaja del proceso de moldeo por inyección de 2K invertido. De esta manera puede acortarse concretamente el tiempo de ciclo para la preparación de toda la parte de material compuesto. Dado que el tiempo de ciclo para la fabricación del componente de poliamida es habitualmente mucho más pequeño que el del componente de elastómero, puede reducirse según este procedimiento preferente sorprendentemente el tiempo de ciclo para la fabricación de todo el material compuesto hasta el tiempo de ciclo para la fabricación del componente de elastómero. En una forma de realización preferente se realiza también en la fundición por inyección de 2K invertida un calentamiento tras el desmoldeo del material compuesto de la cavidad del molde.

El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza por que la materia en bruto, o sea la masa moldeable de acuerdo con la invención que va a usarse, preferentemente en forma de granulado, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección con presión en una cavidad templada. Tras el enfriamiento (solidificación) de la masa se desmolda la pieza moldeada por inyección.

A este respecto se distinguen en el proceso de moldeo por inyección las etapas parciales:

1. plastificar / fundir

2. fase de inyección (proceso de llenado)

3. fase de moldeo por compresión (debido a contracción térmica durante la cristalización)

4. desmoldar.

Una máquina de moldeo por inyección que va a usarse para este fin, está constituida por 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 el molde de inyección, una placa frontal así como pilares y accionamiento de las placas de sujeción para molde de inyección móviles (articulación de palancas articulada o unidad de cierre hidráulica).

Una unidad de inyección comprende el cilindro que puede calentarse eléctricamente, el accionamiento del husillo (motor, engranaje) y el sistema hidráulico para el desplazamiento del husillo y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar y moldear por compresión (debido a la contracción) el polvo o bien el granulado. El problema del reflujo de la masa fundida en el interior del husillo (corriente de fuga) se soluciona mediante válvulas de retención.

En el molde de inyección se enfría entonces la masa fundida introducida y por consiguiente se termina la pieza de construcción que va a fabricarse o bien el producto o el cuerpo moldeado. Son necesarias para ello siempre dos mitades de molde de inyección. Durante el moldeo por inyección se distinguen los siguientes complejos de función

- sistema de mazarota
- insertos morfógenos
- desaireación
- absorción mecánica y de fuerzas
- sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- calentamiento

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

El procedimiento del moldeo por inyección para la fabricación de piezas moldeadas de caucho se caracteriza por que la materia en bruto, o sea la mezcla de caucho que va a reticularse, se plastifica en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección con presión en una cavidad calentada hasta temperatura de vulcanización. Tras el vulcanizado de la masa se desmoldea la pieza moldeada por inyección. Los cilindros y husillos de la máquina de moldeo por inyección se han diseñado de manera conocida para el experto para el procesamiento del caucho y el molde puede calentarse hasta la temperatura de vulcanización. Los tiempos de vulcanización del componente de caucho dependen, aparte de la mezcla de caucho, de las temperaturas de vulcanización y de la geometría del componente de caucho que va a fabricarse. Éstos se encuentran preferentemente entre 15 s y 15 min; temperaturas más bajas y piezas de caucho más gruesas requieren tiempos de vulcanización más largos (F. Röthemeyer, F. Sommer “Kautschuktechnologie”, 2ª edición revisada, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006, página 755 a 815).

En el caso del uso eventualmente adicional de medios auxiliares de desmoldeo externos ha de ocuparse de que éstos no lleguen a la capa límite de los materiales, dado que pueden alterar la adhesión del material compuesto. Como agentes de desmoldeo que van a usarse eventualmente de acuerdo con la invención (también denominado agentes de deslizamiento o agentes separadores del molde) se tienen en cuenta preferentemente ácidos grasos y de aceite 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 parte constituyente de mezcla, así como además productos que pueden aplicarse 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.

Los agentes de desmoldeo se usan como parte constituyente de mezcla preferentemente en cantidades de aprox. 0,1 a 10 phr, de manera especialmente preferente de 0,5 a 5 phr, con respecto a 100 phr del (de los) elastómero(s) en el componente de caucho.

En una realización preferente se refiere la presente invención a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de elastómero, caracterizado por que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de PA6 o PA66 así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de una mezcla de por lo menos un polibutadieno con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019 con presión normal y a una temperatura de 25 ºC, en el intervalo de 100 a 15.000 mPas con 1,8-trans-polioctenámero,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y para la parte de elastómero se usa por lo menos un caucho que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación de la serie de NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

En una realización preferente se refiere la presente invención a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de elastómero, caracterizado por que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de PA6 así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de una mezcla de por lo menos un polibutadieno con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019 con presión normal y a una temperatura de 25 ºC, en el intervalo de 100 a 15.000 mPas con 1,8-trans-polioctenámero,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y para la parte de elastómero se usa por lo menos un caucho que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación de la serie de NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

En una realización preferente se refiere la presente invención a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de elastómero, caracterizado por que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de PA66 así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de una mezcla de por lo menos un polibutadieno con un peso molecular

promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019 con presión normal y a una temperatura de 25 ºC, en el intervalo de 100 a 15.000 mPas con 1,8-trans-polioctenámero,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y para la parte de elastómero se usa por lo menos un caucho que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación de la serie de NR, EPDM, NBR, CR, BR, SBR, XNBR.

En una realización preferente se refiere la presente invención a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de elastómero, caracterizado por que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de PA6 así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de una mezcla de por lo menos un polibutadieno con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019 con presión normal y a una temperatura de 25 ºC, en el intervalo de 100 a 15.000 mPas con 1,8-trans-polioctenámero,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y para la parte de elastómero se usa caucho EPDM que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación.

En una realización preferente se refiere la presente invención a un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de elastómero, caracterizado por que la masa moldeable de poliamida contiene en al menos el 30 % en peso una mezcla de

a) de 60 a 99,9 partes en peso de PA66 así como

b) de 0,1 a 40 partes en peso de una mezcla de por lo menos un polibutadieno con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019 con presión normal y a una temperatura de 25 ºC, en el intervalo de 100 a 15.000 mPas con 1,8-trans-polioctenámero,

en el que la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 y para la parte de elastómero se usa caucho EPDM que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación.

Preferentemente se encuentran en las formas de realización mencionadas en este caso el polioctenámero y el polibutadieno en la relación en masa uno con respecto a otro en el intervalo de 1 parte de polioctenámero con respecto a 4 partes de polibutadieno a 4 partes de polioctenámero con respecto a 1 parte de polibutadieno.

La invención se refiere finalmente también a un procedimiento para la fabricación de un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, preferentemente que puede obtenerse a partir de caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación, y preferentemente prescindiendo de cualquier agente adhesivo, mediante por lo menos un procedimiento de conformación de la serie de extrusión, extrusión de lámina plana, soplado de láminas, moldeo por extrusión y soplado, coextrusión, calandrado, colada, procedimiento de compresión, procedimiento de estampación por inyección, procedimiento de compresión por transferencia, procedimiento de inyección-compresión por transferencia o moldeo por inyección o sus procedimientos especiales, en particular técnica de inyección de gas, cargándose o bien la parte de la masa moldeable de poliamida con un componente de caucho y exponiéndose a las condiciones de vulcanización del caucho, o cargándose la parte de caucho con una masa moldeable de poliamida y conteniendo la masa moldeable por lo menos de una parte, preferentemente la masa moldeable de poliamida, la mezcla de polioctenámero y polibutadieno.

La presente invención se refiere sin embargo también al uso de una mezcla de polioctenámero y polibutadieno para la fabricación de un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de por lo menos un elastómero, preferentemente que puede obtenerse a partir de caucho que va a vulcanizarse o bien que va a reticularse con azufre elemental, usándose la mezcla en la masa moldeable al menos de una parte, preferentemente en la masa moldeable de poliamida.

Ejemplos:

1. Componentes de poliamida usados:

Las composiciones de los componentes de poliamida están resumidas en la tabla 1.

La indicación de las partes constituyentes de los componentes de poliamida se realiza en proporciones en masa con respecto a la masa moldeable total.

Tabla 1: Composición de la masa moldeable de poliamida para el componente a base de poliamida del material compuesto

Componente de poliamida	1	2	3	4	5
Parte constituyente A	95	95	95	95	95
parte constituyente B	5	0	1	2,5	4
parte constituyente C	0	5	4	2,5	1
Suma de las proporciones en masa de partes constituyentes B y C	5	5	5	5	5

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

parte constituyente A = Durethan® BKV30 H2.0 901510 de LANXESS Deutschland GmbH, Köln, con la denominación de masa moldeable ISO ISO 1874-PA6, GHR, 14-090, GF 30, una poliamida 6 estabilizada térmicamente, reticulada con el 30 % de fibras de vidrio

parte constituyente B = polioctenámero, Vestenamer® 8012 (1,8-trans-polioctenámero), 80 % trans, peso molecular promediado en peso Mw 90.000 g/mol, T_m= 54 ºC, 30 % cristalino (indicaciones del fabricante), de Evonik Industries AG, Marl

parte constituyente C = polibutadieno, LBR-307B (polibutadieno líquido) con una viscosidad dinámica a 25 ºC (DIN 53019) de 2.210 mPas y un peso molecular promediado en peso Mw en el intervalo de 8.000 g/mol (indicación del fabricante) de Kuraray Europe GmbH, Hattersheim am Main

Preparación de los componentes de poliamida en la tabla 1:

El mezclado de las partes constituyentes de los componentes de poliamida 1 a 5 de acuerdo con la tabla 1 para obtener masas moldeables de poliamida se realizó en una prensa extrusora de doble husillo del tipo Leistritz ZSE 27 MAXX de Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nürnberg. En el caso de todos los componentes de poliamida se realizó la preparación de mezcla con una temperatura de masa de 260 a 300 ºC y con un caudal de 8 a 60 kg/h. La masa fundida se descargó como cordón en un baño de agua y a continuación se granuló.
Tras la preparación de mezcla se secaron las masas moldeables de poliamida durante 4 horas en una secadora de aire seco a 80 ºC, antes de que se procesaran a continuación en el moldeo por inyección.

En la tabla 2 están expuestas las relaciones en masa de polioctenámero con respecto a polibutadieno que resultan para los componentes de poliamida 1 a 5.

Tabla 2: Relaciones en masa de polioctenámero con respecto a polibutadieno de los componentes de poliamida 1 a 5

Componente de poliamida	1	2	3	4	5
Partes de polioctenámero	5	0	1	1	4
Partes de polibutadieno	0	5	4	1	1

2. Componentes de elastómero usados:

Las composiciones de las mezclas de caucho de los componentes de elastómero que resultan tras la vulcanización están resumidas en la tabla 3.
La indicación de las partes constituyentes de mezcla de caucho de los componentes de elastómero se realiza en proporciones en masa con respecto a 100 partes en masa de caucho.

Tabla 3: Composición de las mezclas de caucho de los componentes de elastómero que resultan tras 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 las partes constituyentes de mezcla de caucho en la tabla 2:

Keltan® 2450 =	caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) de LANXESS Deutschland GmbH, Köln
N550 =	Industrie-Ruß Corax® N550 de Orion Engineered Carbons GmbH
PEG-4000 =	polietilenglicol, n.º CAS 25322-68-3, plastificante de Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe
Sunpar® 2280 =	aceite plastificante parafínico de Schill & Seilacher "Struktol" GmbH, Hamburg. La composición se indica por SUNOCO como mezcla de aceites parafínicos refinados de manera cuidadosa, n.º CAS 64742-62-7 / 64742-65-0.
Ácido esteárico =	ácido esteárico Edenor® ST4A de BCD-Chemie GmbH, Hamburg
ZnO =	óxido de cinc Zinkweiss Rotsiegel de Grillo-Werke AG, Goslar
Azufre	azufre molido 90/95 como agente de vulcanización de SOLVAY GmbH, Hannover
TBBS =	agente acelerador de la vulcanización Vulkacit NZ de LANXESS Deutschland GmbH, Köln, n.º CAS102-06-7.
TBzTD-70 =	agente acelerador de la vulcanización unido a polímero Rhenogran® TBzTD-70 de Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim, contiene disulfuro de tetrabenciltiuram n.º CAS 10591-85-2.

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

3. Preparación de las probetas de material compuesto de componente de poliamida y componente de elastómero por medio de moldeo por inyección de 2 componentes:

Para la detección del aumento de la fuerza adhesiva mediante la modificación de material de acuerdo con la invención se prepararon probetas de material compuesto en el proceso de moldeo por inyección de múltiples componentes. Se usó una máquina de moldeo por inyección de 2 componentes de la empresa Engel Austria GmbH, Schwertberg, Österreich, tipo Engel Combimelt 200H/200L/80, y como molde inyección un molde de plato giratorio de 2 cavidades.

El proceso de moldeo por inyección de 2K se accionó en dos etapas, es decir en primer lugar preparar el componente de poliamida mediante moldeo por inyección, almacenar en seco y libre de polvo del componente de poliamida durante 24 h y colocar de nuevo el componente de poliamida en la cavidad de molde de elastómero de la máquina de moldeo por inyección de 2K para inyectar por encima el componente de caucho y vulcanizar posteriormente. El componente de poliamida se calentó previamente antes de la nueva colocación en el molde durante 20 min hasta la temperatura del molde de elastómero.

En la cavidad de termoplástico del molde de inyección se fabricó una placa de PA de 60 mm • 68 mm • 4 mm mediante moldeo por inyección. La cavidad de caucho tenía la dimensión 140 mm • 25 mm • 6 mm y formaba un solapamiento con respecto a la placa de termoplástico de 44,5 mm • 25 mm.

El componente de poliamida de las probetas de material compuesto se preparó con los siguientes ajustes de moldeo por inyección: temperatura de cilindro 270 / 275 / 275 / 270 / 265 ºC, velocidad de inyección 15 cm^3/s, temperatura del molde 85 ºC, moldeo por compresión 450 bar, tiempo de moldeo por compresión 20 s, tiempo de enfriamiento 15 s.
El componente de elastómero de las probetas de material compuesto se preparó con los siguientes ajustes de moldeo por inyección: temperatura de cilindro 100 ºC, velocidad de inyección 7 cm^3/s, temperatura del molde 165 ºC, moldeo por compresión 300 bar, tiempo de moldeo por compresión 90 s, tiempo de vulcanización 10 min.

4. Prueba de las probetas de material compuesto de componente de poliamida y componente de elastómero por medio de ensayo de descascarillamiento:

Tras un almacenamiento de las probetas de material compuesto a base de las composiciones de componente de poliamida 1 a 5 y componente de elastómero A de al menos 24 horas, se sometieron éstas para la comprobación de la fuerza adhesiva a un ensayo de descascarillamiento de 90 º. El ensayo de descascarillamiento se realizó de acuerdo con la norma DIN ISO 813 en una máquina de prueba universal Zwick Z010 de Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania. A este respecto se fijó la probeta de material compuesto bajo un ángulo de 90 º en una máquina de prueba de tracción con dispositivo especial para el alojamiento del componente de termoplástico – en este caso componente de poliamida - y se sometió a carga por tracción. La fuerza previa ascendía a 0,3 N, la velocidad de prueba a 100 mm/min. La fuerza adhesiva resulta de la fuerza medida como máximo en N con respecto a la anchura del componente de elastómero de 25 mm.

Los resultados de los ensayos de descascarillamiento de las probetas de material compuesto de componente de poliamida 1 a 5 y componente de elastómero A, o sea las fuerzas adhesivas resultantes, están resumidos en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de los ensayos de descascarillamiento de las probetas de material compuesto de componente de poliamida y componente de elastómero, expresados en la fuerza adhesiva resultante

Componente de elastómero	A
Componente de poliamida	
1	7,8 N/mm
2	3,6 N/mm
3	14,5 N/mm
4	17,0 N/mm
5	16,9 N/mm

Las probetas de material compuesto de componente de poliamida 1 y 2 muestran fuerzas adhesivas de > 3 N/mm. Las probetas de material compuesto de componente de poliamida 3, 4 y 5 presentaban fuerzas adhesivas significativamente más altas. En este caso se encontraban las fuerzas adhesivas más altas en comparación con el componente de poliamida 1 y 2 en aproximadamente del doble al quíntuple.

En resumen, la tabla 4 muestra por tanto que mediante el uso de acuerdo con la invención de una mezcla de polioctenámero y polibutadieno en el componente de poliamida aumentó la significativamente la fuerza adhesiva.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero, en el que por lo menos una parte contiene la mezcla de polioctenámero y polibutadieno.

2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa polibutadieno con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol, y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019, a presión normal y a una temperatura de 25 ºC en el intervalo de 100 a 15.000 mPas.

3. Material compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** contiene la mezcla en la parte fabricada de la masa moldeable de poliamida.

4. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la masa moldeable 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 polioctenámero y polibutadieno,

la suma de las partes en peso de a) y b) asciende a 100 en la masa moldeable de poliamida y la parte de elastómero se fabrica de caucho que va a reticularse o bien que va a vulcanizarse con azufre elemental como agente de reticulación.

5. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como polioctenámero se usa 1,8-trans-polioctenámero.

6. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se usa polibutadieno con un peso molecular promediado en número Mn en el intervalo de 800 a 20.000 g/mol y/o con una viscosidad dinámica, medida con el procedimiento de cono-placa según la norma DIN 53019, a presión normal y a una temperatura de 25 ºC en el intervalo de 100 a 15.000 mPas, preferentemente en el intervalo de 550 a 4500 mPas.

7. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** para la parte de elastómero se usa un caucho que va a reticularse con azufre elemental como agente de reticulación del grupo de caucho natural, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de compuesto aromático de vinilo/diolefina, caucho de polibutadieno, poliisopreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de butadieno/acrilonitrilo carboxilado y policloropreno.

8. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** como caucho de compuesto aromático de vinilo/diolefina se usa caucho de estireno/butadieno.

9. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** como caucho de halobutilo se usa caucho de cloro- o bromobutilo.

10. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** como poliamida se usan PA6 o PA66.

11. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** como poliamida se usa PA6 y como caucho que va a reticularse con azufre se usa caucho de etileno-propileno-dieno.

12. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** se usan polioctenámero y polibutadieno en la relación en masa en el intervalo de 1 parte de polioctenámero con respecto a 20 partes de polibutadieno hasta 30 partes de polioctenámero con respecto a 1 parte de polibutadieno.

13. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** no necesita agentes adhesivos adicionales.

14. Productos que contienen por lo menos un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Productos de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizados por que** se trata de juntas, membranas, almacenadores de presión de gas, tubos flexibles, carcasas para motores, bombas y herramientas accionadas eléctricamente, rodillos, neumáticos, acoplamientos, topes amortiguadores, cintas transportadoras, correas de transmisión, materiales laminados de múltiples capas y láminas de múltiples capas así como piezas de construcción de amortiguación acústica o de amortiguación de vibraciones.

16. Procedimiento para la fabricación de un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte fabricada de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte fabricada de por lo menos un elastómero mediante por lo menos un procedimiento de conformación de la serie de extrusión, extrusión de lámina plana, soplado de láminas, moldeo por extrusión y soplado, coextrusión, calandrado, colada, procedimiento de compresión, procedimiento de estampación por inyección, procedimiento de compresión por transferencia, procedimiento de inyección-compresión por transferencia o moldeo por inyección o sus procedimientos especiales, cargándose o bien la parte de la masa moldeable de poliamida con un componente de caucho y exponiéndose a las condiciones de vulcanización del caucho, o cargándose la parte de caucho con una masa moldeable de poliamida y conteniendo por lo menos la masa moldeable para una parte, preferentemente la masa moldeable de poliamida, la mezcla de polioctenámero y polibutadieno.

17. Uso de una mezcla de polioctenámero y polibutadieno para la fabricación de un material compuesto en adhesión directa de al menos una parte de al menos una masa moldeable de poliamida y al menos una parte de por lo menos un elastómero, **caracterizado por que** la mezcla se usa en la masa moldeable al menos de una parte, preferentemente en la masa moldeable de poliamida.