

42 1460



P.- 56.237

Case No. RC. 5176/5274

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

B29C, B32B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de DUNLOP LIMITED

entidad británica

establecida en Dunlop House, Ryder Street, St. James's,
Londres S.W.1. Inglaterra

por: "UN METODO DE UNIR UN MATERIAL PLASTICO DE POLIAMIDA
A UNA COMPOSICION DE CAUCHO"
(Clase Internacional C09j, B32b)

26.1.74
C.M.H.

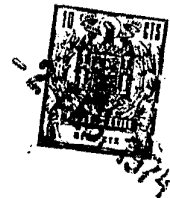


Esta invención se refiere a estructuras compuestas y en particular a estructuras compuestas que comprenden materiales plásticos de poliamida y composiciones de caucho.

5 De acuerdo con la invención, una estructura compuesta comprende al menos un componente constituido por un material plástico de poliamida unido por fusión a al menos un componente constituido por una composición de caucho.

10 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, un método para unir un material plástico de poliamida a una composición de caucho comprende calentar el material plástico de poliamida para reblandecer al menos su superficie, poner en contacto la superficie
15 ablandada con la composición de caucho y dejar que el material plástico de poliamida se enfríe en contacto con la composición de caucho.

En una realización de la invención, la composición de caucho se cura o vulcaniza en contacto con el material plástico de poliamida reblandecido. El material
20 plástico se calienta a una temperatura superior a aquella a la cual se vulcaniza el caucho, y más preferiblemente a una temperatura superior al punto de fusión del material plástico. No obstante, la composición de caucho puede estar prevulcanizada o parcialmente prevulcanizada,
25



cuando se prefiere reblandecer el material plástico por ca
lentamiento del mismo a la temperatura de su punto de fu-
sión o a temperatura superior a ésta.

5 Antes de poner en contacto la superficie del
plástico reblandecido con la composición de caucho, la su
perficie del caucho puede tratarse previamente con el fin
de mejorar la adhesión.

10 Tratamientos previos adecuados incluyen someter
la superficie a tratamiento químico utilizando, por ejem-
plo, hipoclorito de sodio acidificado, ácido nítrico con-
centrado, solución acuosa de ácido tricloroisocianúrico
(Fi-clor 91), ácido sodio-dicloroisocianúrico (Fi-clor 60S)
ó una solución al 1 por ciento peso/vol en dioxano de
15 4(p-carboxifenil)-1,3,5-triazolina-2,4-diona. Los reacti-
vos de tratamiento previo arriba indicados se pueden apli-
car a la superficie del caucho por cualquier medio conven-
cional, por ejemplo por inmersión, pulverización o apli-
cación a brocha. El tiempo de tratamiento debe ser sufi-
ciente para permitir que la superficie del caucho se mo-
20 difique sin degradar indeseablemente la masa principal
del caucho, y el residuo del reactivo debe ser eliminado
después del tratamiento, en el caso de que pueda afectar
indeseablemente a la poliamida.

25 Alternativamente, la superficie de caucho se
puede tratar previamente someténdola a radiación ultra-



violeta.

5 Se prefiere llevar a cabo los pretratamientos arriba indicados sobre cauchos vulcanizados con un alto grado de insaturación, no obstante, los compuestos no vulcanizados se pueden tratar y pueden vulcanizarse subsiguientemente durante el procedimiento de unión. Estos cauchos deben contener más de 5 enlaces insaturados por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal, y más preferiblemente deben contener más de 15 enlaces insaturados por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal.

15 Se puede utilizar cualquier método conocido para poner el material plástico de poliamida en contacto con la composición de caucho. Tales métodos incluyen comprensión, inyección, moldeo de transferencia o rotacional, pulverización en polvo, y métodos de lecho fluido. Preferiblemente, el moldeo por inyección o transferencia del caucho y de los componentes de poliamida no se realiza simultáneamente.

20 Los materiales plásticos de poliamida utilizados son preferiblemente aquéllos que contienen de tres a doce grupos metileno entre los grupos amida (p.ej., nylon 4 a 13). Estos materiales plásticos pueden contener cualesquiera aditivos (p.ej., cargas, etc.) o agentes coadyuvantes para el procedimiento de fabricación que se utilicen

25



normalmente con tales materiales.

5 Los cauchos que pueden emplearse en la presente invención incluyen cauchos polares tales como caucho de poliepiclorhidrina, caucho de poliepiclorhidrina/óxido de etileno, caucho de acrilato, caucho de polietileno sulfo-clorado; o caucho de nitrilo carboxilado; o cauchos insaturados no polares tales como caucho natural, poliisopreno, copolímeros estireno-butadieno, copolímeros acrilonitrilo-butadieno y policloropreno; siendo el último grupo de cauchos, preferiblemente, tratados previamente antes de la unión. Estos cauchos pueden contener aditivos (p.ej., cargas, etc.) o agentes coadyuvantes para el procedimiento de fabricación utilizados normalmente con tales composiciones de caucho. Se pueden emplear también mezclas de estos cauchos entre sí, o con otros cauchos.

10 15 La invención se ilustra a continuación por medio de los Ejemplos que siguen:

EJEMPLO I

20 Una composición de caucho que contenía 100 partes de caucho de poliepiclorhidrina, 40 partes de negro de humo HAF, 1,5 partes de etilentiourea, 1 parte de dibutilditiocarbamato de níquel, 1 parte de estearato de zinc y 5 partes de minio, se mezcló y se laminó en hojas de 2,5 mm de espesor. Estas hojas se vulcanizaron después durante 60 minutos a 150°C (todas las partes son partes en



peso). El caucho de poliepiclorhidrina utilizado fue Herc-
clor H, comercialmente asequible de Hercules Incorpora-
ted.

5 Muestras de este caucho en hojas de poliepiclorhi
drina vulcanizado se colocaron en un molde con hojas de
los materiales plásticos de poliamida enumerados en la Ta
bla I a continuación. Se aplicó presión al conjunto, el
cual se calentó a la temperatura de moldeo que se indica
10 en la Tabla I durante dos minutos. Se dejaron enfriar los
conjuntos bajo presión y se sacaron luego del molde.

Se determinó la adhesión de la unión así forma-
da utilizando un aparato de ensayo "Instron" en el cual
porciones no unidas del caucho y capas de material plás-
tico del conjunto unido se sujetaron entre las mandíbulas
15 del aparato de ensayo y se separaron dichas mandíbulas a
una velocidad de 50 cm por minuto. El valor de adhesión
encontrado para cada material plástico se indica en la
Tabla I:

TABLA 1

20	<u>Plástico</u>	<u>Temperatura de Moldeo (°C)</u>	<u>Adhesión (N/cm)</u>
	Nylon 6 ‡	240	20
	Nylon 6/6 ‡	280	fallo del caucho
	Nylon 6/10 ‡	280	fallo del caucho
	Nylon 11 ‡	200	22,5

25 ‡ Nylon 6 era comercialmente asequible como



MARANYL F114, de ICI Ltd.

* Nylon 6/6 era comercialmente asequible como
MARANYL A100, de ICI Ltd.

5 * Nylon 6/10 era comercialmente asequible como
MARANYL B100, de ICI Ltd.

* Nylon 11 era comercialmente asequible como
RILSAN BMNO, de Aquitane-Fisons Ltd.

EJEMPLO II

10 Se repitió el Ejemplo I utilizando una composi-
ción de caucho que contenía 100 partes de copolímero epi-
clorhidrina/óxido de etileno, 40 partes de negro de humo
HAF, 1,5 partes de etilentiourea, 1 parte de dibutilditio
15 carbamato de níquel, 1,5 partes de estearato de zinc y 5
partes de minio (todas las partes son partes en peso), que
se vulcanizó a 150°C durante 60 minutos. El caucho de epi-
clorhidrina/óxido de etileno utilizado contenía 38% en
20 peso de óxido de etileno y es comercialmente asequible
como Herclor C, de Hercules Incorporated.

La temperatura de moldeo utilizada y la fuerza
20 de unión obtenida para cada material plástico se dan en
la Tabla 2:



TABLA 2

	<u>Plástico</u>	<u>Temperatura de Moldeo (°C)</u>	<u>Adhesión (N/cm)</u>
	Nylon 6 (MARANYL F114)	240	12,5
5	Nylon 6/6 (MARANYL A100)	280	fallo del caucho
	Nylon 6/10 (MARANYL B100)	280	fallo del caucho
	Nylon 11 (RILSAN BMNO)	200	20

10

EJEMPLO III

15

Se repitió el Ejemplo I utilizando caucho que comprendía 100 partes de copolímero de éster acrílico, 50 partes de negro de humo HAF, 1 parte de ácido estéarico, 5 partes de fosfito de plomo dibásico (Diphos), 1 parte de carbamato de hexametildiamina y 1,5 partes de trimetil-dihidroquinolina polimerizada (todas las partes son partes en peso), que se vulcanizó durante 60 minutos a 150°C. El copolímero de éster acrílico utilizado era comercialmente asequible como Hycar 4021, de B.F. Goodrich Chemical Company.

20

La temperatura de moldeo utilizada y la fuerza de unión obtenida para cada material plástico se registran en la Tabla 3:



TABLA 3

	<u>Plástico</u>	<u>Temperatura de Moldeo (°C)</u>	<u>Adhesión (N/cm)</u>
	Nylon 6 (MARANYL F114)	240	15
5	Nylon 6/6 (MARANYL A100)	280	fallo del caucho
	Nylon 6/10 (MARANYL B100)	280	fallo del caucho
	Nylon 11 (RILSAN BMNO)	200	algo de adhesión

10

EJEMPLO IV

Una composición de caucho que contenía 100 partes de poliuretano vulcanizable al azufre (Adiprene CM), 50 partes de negro de humo HAF, 15 partes de resina de indeno-cumarona, 4 partes de disulfuro de dibenzotiazol, 1 parte de mercaptobenzotiazol, 0,7 partes de azufre, 0,35 partes de complejo de cloruro de zinc/disulfuro de dibenzotiazol y 0,5 partes de estearato de cadmio (todas las partes son partes en peso), se mezcló y se laminó para formar hojas de 2,5 mm de espesor. Estas hojas se vulcanizaron después durante 60 minutos a 140° C.

15

20

Una hoja de la composición de caucho arriba indicada se introdujo en un molde junto con una hoja de Nylon 11 (comercialmente asequible como RILSAN BMNO de Aquitane-Fisons Ltd.). Se aplicó presión al conjunto, que se calentó durante dos minutos a 200° C. Se dejó enfriar el



conjunto a presión y se retiró luego del molde.

Se determinó la fuerza de unión por el procedimiento descrito en el Ejemplo I, y se encontró que era 50 N/cm.

5

EJEMPLO V

Se repitió el Ejemplo IV utilizando una composición de caucho que contenía 100 partes de caucho de nitrilo carboxilado (Revinex 211A), 40 partes de negro de humo SRF, 5 partes de ftalato de dibutilo, 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de ácido esteárico, 1,5 partes de azufre y 1 parte de disulfuro de dibenzotiazol (siendo todas las partes partes en peso), la cual se vulcanizó durante 60 minutos a 150°C. La composición de caucho arriba indicada y una muestra de Nylon 11 se moldearon durante dos minutos a 200°C y se dejaron enfriar a presión. La fuerza de la unión formada entre el material plástico y el caucho fue 60 N/cm.

10

15

EJEMPLO VI

La composición de caucho de la formulación dada a continuación se vulcanizó durante 40 minutos a 150°C, en un molde cuyas dimensiones eran 4,0 mm x 76,2 mm x 228,6 mm.

20

Partes en peso

25

Caucho estireno-butadieno (Intol 1500)

100



Partes en peso

	Negro de Humo N 330	50
	Aceite mineral	5,0
	Oxido de zinc	3,0
5	Azufre	1,75
	Acido esteárico	1,0
	N-ciclohexil-benzotiazol-2- -sulfenámida	1,0
	4-Isopropilamina-difenilami- na (Nonox ZA)	0,15

10 Producto de la reacción entre
 difenilamina y acetona (BLE 25) 1,25

 Se cortó de las hojas una tableta que medía 4,0
mm x 76,2 mm x 101,6 mm, y se sumergió durante 5 minutos
en una solución ácida de hipoclorito que estaba constitui-
da por:

15	Agua (ml)	1000
	Acido clorhídrico conc. (ml)	5
	Solución de hipoclorito de sodio que contenía 12% peso/vol de clo- ro disponible (ml)	30

20 Se dejó secar la hoja y se calentó después a 170°C
antes de ser introducida en un molde cuyas dimensiones
eran 9,5 mm x 76,2 mm x 101,6 mm. Se inyectó en el molde
Nylon 6/6, comercialmente asequible de ICI como MARANYL
A100, mediante una máquina de moldeo por inyección Edgwick
25 1214 HY (Mk III) de 113,4 a 127,6 gramos, a una presión de



94 MN/m² que se mantuvo durante 15 segundos. El molde y la boquilla del inyector se encontraban respectivamente a 98°C y 300°C. Después de enfriar durante 60 segundos, se extrajo la mezcla del molde. Se determinó la fuerza de la unión entre el caucho y el plástico por medio de la adhesión de la película para una velocidad de separación de mandíbulas de 500 mm/min. Se obtuvo una fuerza de unión de 135 N por cm, con fallo en el caucho.

EJEMPLO VII

Se vulcanizó la composición de caucho de la formulación dada a continuación durante 40 minutos a 150°C en un molde que medía 4,0 mm x 76,2 mm x 228,6 mm.

Partes en Peso

15	Caucho de butadieno-acrilonitrilo (Butakon A3003)	100
	Negro de humo N 330	50
	Ftalato de dialfanol	10
	Acido esteárico	2,0
	Oxido de zinc	5,0
20	N-ciclohexil-benzotiazol-2-sulfenamida	1,0
	Azufre recubierto con carbonato de magnesio	1,5
	Producto de condensación de acetona y difenilamina (Nonox B)	1,0

Muestras de esta composición de caucho, que medían 4,0 mm x 76,2 mm x 101,6 mm se pretrataron sumergién



5 dolas en los reactivos dados en la Tabla 4. Las muestras pretratadas se unieron luego a Nylon 6/6 como se ha descrito en el Ejemplo VI, y se determinó la fuerza de unión para cada muestra, como se describe en dicho Ejemplo. Los valores de la fuerza de unión encontrados para cada muestra se dan en la Tabla 4:

TABLA 4

<u>Muestra</u>	<u>Pretratamiento</u>	<u>Fuerza de Unión (N/cm)</u>
10 A	Hipoclorito de sodio acidificado como en el Ejemplo VI	115
B	Acido nítrico concentrado	140
C	Solución acuosa al 3 por ciento peso/vol de ácido sodio-dicloroisocianúrico (Fi-clor 60S)	30
D	Ninguno	0

15

EJEMPLO VIII

 Se repitió el procedimiento llevado a cabo en el Ejemplo VII, muestra A, uniéndose el caucho a una muestra de Nylon 6/6 que contenía 25% de fibras de vidrio de refuerzo. Se obtuvo una fuerza de unión de 55 N/cm en las condiciones de ensayo descritas en el Ejemplo VI.

20

Ejemplo IX

 Se repitió el Ejemplo VI utilizando una composición de caucho de la formulación siguiente:

25



	<u>Partes en Peso</u>
	Policloropreno (Neoprene WRT) 100
	Negro de Humo N 330 35
5	Acido esteárico 2,0
	Oxido de zinc 5,0
	Azufre 0,5
	Disulfuro de tetrametiltiouram 0,5
	1,3-Difenil-guanidina 0,5
10	Producto de reacción de difenilamina y diisobutileno (Octamine) 1,0

Se obtuvo una fuerza de unión de 40 N/cm en las condiciones de ensayo descritas en el Ejemplo VI.

EJEMPLO X

15 Se irradió una muestra de la composición de caucho vulcanizado utilizado en el Ejemplo VII, durante 10 minutos a una distancia de 50 mm con una lámpara ultravioleta de 600 vatios. Se moldeó por compresión una hoja de nylon 6/6 sobre la superficie tratada por calentamiento a 280°C hasta que se fundió el material plástico. Se 20 enfrió después el molde bajo presión. Se determinó la fuerza de la unión entre el caucho y el material plástico por adhesión de película para una separación de mandíbulas de 500 mm/min. Se obtuvo una fuerza de unión de 68,8 N/cm con fallo parcial del caucho.

25



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método de unir un material plástico de poliamida a una composición de caucho que comprende calentar el material plástico de poliamida para reblandecer al menos su superficie, poner en contacto la superficie reblandecida con una composición de caucho y dejar que el material plástico de poliamida se enfríe en contacto con la composición de caucho.

15

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la composición de caucho se vulcaniza en contacto con el material plástico de poliamida reblandecido.

20

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que el material plástico de poliamida se calienta a una temperatura superior a aquélla a la que se vulcaniza el caucho.

25

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

26.1.74
C.M.H.



2ª, en el que el material plástico de poliamida se calienta a una temperatura superior a su punto de fusión.

5

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la composición de caucho está prevulcanizada.

6ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la composición de caucho está basada en un polímero polar semejante al caucho.

10

7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que la composición de caucho está basada en caucho de poliepiclorhidrina, caucho de poliepiclorhidrina/óxido de etileno, caucho de acrilato, caucho de polietileno sulfo-clorado, o caucho de nitrilo carboxilado.

15

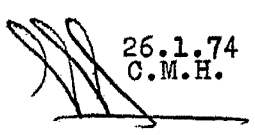
8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el cual la composición de caucho está basada en un polímero semejante al caucho, insaturado y no polar.

20

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el cual el polímero semejante al caucho contiene más de 5 enlaces insaturados por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal.

25

10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que el polímero semejante al caucho contiene más de 15 enlaces insaturados por cada 100 átomos de


26.1.74
C.M.H.



carbono de la cadena principal.


5 11ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 10ª, en el que la composición de caucho está basada en caucho natural, poliisopreno, co polímeros estireno-butadieno, acrilonitrilo-butadieno o policloropreno.

10 12ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie de caucho se somete a pretratamiento antes de ponerla en contacto con una superficie de plástico de poliamida reblandecida, con el fin de mejorar la adhesión al material plástico de poliamida.

15 13ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12ª, en el cual la superficie de caucho se somete a tratamiento previo con un reactivo químico.

20 14ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 13ª, en el que el reactivo químico es hipoclorito de sodio acidificado, ácido nítrico concentrado, solución acuosa de ácido tricloroisocianúrico, ácido sodio-dicloroisocianúrico ó una solución al 1 por ciento peso/vol en dioxano de 4(p-carboxifenil)-1,3,5-triazolina-2,4-diona.

25 15ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 13ª ó 14ª, en el que el reactivo químico se aplica a la superficie del caucho por inmersión, pulverización o aplicación a brocha.

 26.1.74
C.M.H.



5 16ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13ª a 15ª, en el que el reactivo químico se deja en contacto con la superficie del caucho durante un tiempo suficiente para modificar la superficie sin degradar la masa principal del caucho.

17ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12ª, en el que la superficie de caucho se trata previamente sometiéndola a radiación ultravioleta.

10 18ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material plástico de poliamida contiene de 3 a 12 grupos metileno entre cada grupo amina.

19ª.- Un método de unir un material plástico de poliamida a una composición de caucho.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

-2 FEB. 1974
 Madrid, Oscar de Elzaburu
 P.A. For. 1000r.
Arta

26.1.74
 C.M.H.