

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	486.140	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		20.11.79	

PATENTE DE INVENCION concede el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 29 05 127.2	10.2.79	Rep.Fed.Al.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29F1/10	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA PIEZA COMPUESTA A BASE DE UNA PRIMERA Y UNA SEGUNDA PARTE EN UN UTIL"

71 SOLICITANTE (S)
CARL FREUDENBERG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Höhnerweg 2, 6940 Weinheim/Bergstrasse, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Dr. Gerhard Graab y Dr. Wilhelm Schmitt

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 73.297)

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una pieza compuesta, en el que para la formación de una primera parte, se inyecta o se cuele una resina en un útil de moldeo sobre una segunda parte prefabricada, de un material elastómero no reticulado, y se calienta, con lo que se logra una consolidación y, paralelamente con la reacción química que tiene lugar, una adherencia firme entre ambas partes.

El procedimiento mencionado es conocido por la DE-OS 26 16 309. Permite la obtención de una unión entre materiales sintéticos de diverso tipo y un material elastómero o una resina, capaz de reaccionar inyectando el material sintético, en un estado fluido por fusión, directamente sobre una zona aún no totalmente reaccionada de la pieza moldeada, por lo demás ya endurecida, del material capaz de reaccionar. Por la transmisión de calor, que de ello resulta, desde el material sintético fluido por fusión al material elastómero o a la resina, capaz de reaccionar, se termina en sí la reacción química que ya transcurre allí, y los materiales se unen uno con otro después del enfriamiento y la consolidación subsiguientes. Según los datos de la solicitante, la unión conseguida se basa probablemente en lo esencial en la activación de fuerzas de adhesión.

Hasta ahora el procedimiento no se ha podido imponer en una utilización a gran escala técnica, lo que muy probablemente hay que atribuir a que la temperatura del útil tiene que ser adaptada especialmente a cada emparejamiento seleccionado de materiales. Dentro del molde debe reinar un claro gradiente de temperaturas, para

conseguir que el material a reaccionar esté, en la zona de la capa límite con el material que no ha de reaccionar, en un estado de endurecimiento claramente menos avanzado que en las demás zonas. Según el tamaño de las piezas fabricadas la cumplimentación de este requisito se manifiesta con frecuencia especialmente difícil o irrealizable. Probablemente por esta razón, hasta ahora no era posible llevar a piezas compuestas o combinadas según la DE-OS 26 16 309 a una utilización que satisficiera exigencias más elevadas.

La invención se basa pues en la misión de perfeccionar adicionalmente el procedimiento expuesto, de tal modo que pueda ser introducido de modo maduro para la práctica en la fabricación a gran escala de piezas de pequeño volumen. Las resistencias mecánicas logradas entre las dos zonas de las piezas obtenidas tienen que ser en tal caso tan grandes que el lugar de rotura, en el caso de una destrucción violenta, discurra fuera de la superficie límite, en uno de los dos componentes unidos.

La misión se resuelve según la invención mediante el recurso de que como material elastómero se emplea un material del grupo de los copolímeros de ésteres acrílicos, que contiene grupos epóxido para la reticulación. Según otra forma de realización, al material elastómero y/o a la resina se les puede añadir una sustancia que durante el calentamiento reaccione en la capa límite por una poliadición con el material de la que en cada caso es la otra parte. La reacción química en la capa límite es por consiguiente idéntica en ambos casos.

Por la realización intencionada de una po-

Liadición entre componentes de las dos sustancias involu-
cradas en la unión, se pueden conseguir excelentes resis-
tencias de adhesión. Este resultado es notable por cuanto
que para la realización de la necesaria reacción de polia-
dición únicamente se necesita la incorporación en la mez-
5 ccla de sustancias conocidas con aplicación de métodos co-
nocidos, o el empleo de un determinado material de parti-
da. En el caso de un mayor consumo, eventualmente una par-
te de las sustancias necesarias se pueden comprar directa-
mente del fabricante con la composición terminada. Por lo
10 tanto la introducción del procedimiento según la invención
en una fabricación a gran escala no depende en la mayoría
de los casos de grandes inversiones.

Según el procedimiento según la invención,
15 como materiales elastómeros se pueden emplear de modo es-
pecialmente favorable los del grupo de los copolímeros de
acrilonitrilo-butadieno o de los copolímeros de ésteres
acrílicos. Para la consecución de una unión firme a una
resina termoendurecible, por ejemplo una resina de epóxi-
do, se ha manifestado como ventajoso si en el material
20 elastomérico se incorpora un plastificante con grupos ter-
minales polifuncionales, por ejemplo un poliésterpoliol.
Según otra realización ventajosa está previsto incorporar
en el material elastómero un material de carga, por ejem-
plo un ácido silícico precipitado, para la realización de
25 la unión con la resina.

Teniendo en cuenta los datos precedentes,
el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo
del modo más sencillo con empleo de masas de moldeo por
30 compresión comerciales a base de una resina de epóxido,

que se reúne en un útil de moldeo con una mezcla especialmente compuesta de una composición de elastómero. En tal caso fundamentalmente carece de importancia en qué forma se incorporen en el útil ambos materiales. Es imaginable, por ejemplo, la inyección en común de ambos componentes en forma líquida o pastosa en el útil, o la inyección de un componente sobre una pieza moldeada por compresión preformada a base del otro componente. No obstante, ambos procedimientos presuponen la utilización de máquinas de moldeo por inyección relativamente costosas. Desde puntos de vista económicos es por consiguiente más favorable preparar a partir de ambos componentes preformas no totalmente reaccionadas químicamente, que son dispuestas en capas una sobre otra en el útil de moldeo utilizado, y que después del cierre de la prensa son totalmente conformadas conjuntamente y hechas reaccionar químicamente. Para tal modo de proceder, en la producción en gran escala eventualmente se pueden emplear también prensas de etapas múltiples. Únicamente hay que garantizar que los útiles empleados tengan una temperatura uniforme entre 150 y 190°C. La temperatura exactamente ajustada depende de la mezcla de caucho empleada en cada caso. Las mezclas de caucho empleadas en el sector de juntas de estanqueidad, en la mayoría de los casos se pueden vulcanizar de modo especialmente favorable a una temperatura de 180°C.

La adición de las sustancias necesarias en el caso de una forma de realización del procedimiento según la invención, para la realización de la reacción de poliadición deseada, con las cantidades necesarias no conduce a ningún deterioro desventajoso de las propiedades

Mecánicas del material elastómero. Además de ello, las sustancias necesarias se pueden elegir de un gran número de sustancias fundamentalmente utilizables, y por ello existe una posibilidad adicional de soslayar incompatibilidades que no se pueden excluir en casos aislados.

Por ejemplo, se pueden emplear plastificantes con grupos hidroxilo, tales como por ejemplo polibutandioles o aceites de polibutadieno con grupos hidroxilo funcionales, y/o ácidos silícicos precipitados como materiales de carga o de rigidización, en la composición de elastómero. Asimismo es posible el empleo de polímeros que contienen grupos epóxido, a base de un acrilato de etilo, o de butilo, que son reticulados por aminas. Estos pueden reaccionar, sin adición de otros compuestos reactivos, con juntamente con una masa de moldeo por compresión endurecible, para formar un compuesto que ya no es soluble. Este es completamente estable desde el punto de vista químico. Por consiguiente, ni siquiera bajo la influencia de una sustancia que produzca un hinchamiento, no tiene lugar ningún deterioro del compuesto. En este aspecto los compuestos logrados según la invención se diferencian fundamentalmente de un compuesto según la DE-OS 26 16 309, lo que esencialmente se debe a la activación de fuerzas de adherencia.

El procedimiento según la invención se puede aplicar de modo especialmente ventajoso en relación con la fabricación de anillos de estanqueidad de árboles. Habitualmente éstos consisten en un anillo de refuerzo a base de metal, con el que está adyacentemente vulcanizada una parte o pieza con elasticidad de caucho con un labio

De obturación. Se ha intentado repetidamente reemplazar el anillo de refuerzo por una pieza de material sintético. No obstante por razones de la resistencia mecánica relativamente baja, y también por razones de precio, todos los intentos correspondientes se han malogrado. El procedimiento según la invención promete una solución a este problema.

El endurecimiento de las resinas de epóxido, es decir la transformación en un duroplasto, se realiza mediante adición de anhídridos de ácidos carboxílicos, de ácidos carboxílicos o de poliaminas (Kunststoffhandbuch, tomo XI, Karl Hanser Verlag, Munich, 1971). En tal caso se puede partir de resinas de epóxido de bajo peso molecular, líquidas o pastosas. Para la preparación de masas de moldeo por compresión se emplean resinas de epóxido de elevado peso molecular, sólidas a temperatura ambiente, o resinas de epóxido líquidas, de bajo peso molecular, que han sido transformadas al estado B con ayuda de endurecedores apropiados. Como endurecedores se emplean principalmente poliaminas, tales como metilendiamina, meta-fenilendiamina, o también complejos de trifluoruro de boro con aminas. Por la adición de materiales de carga minerales adecuados, por ejemplo de arena o de fibras de vidrio, de lubricantes para una mejora de la elaborabilidad, y de agentes inductores de seperción para el desmoldeo, se preparan masas de moldeo por compresión que son ofrecidas en el mercado en forma capaz de fluir, previamente formulada.

Las composiciones elastómeras utilizables pueden ser preparadas a partir de un caucho natural o sintético. Los aditivos necesarios pueden ser elegidos del grupo de los materiales de carga, de los plastificantes o

de otros aditivos, como los que se emplean ya hasta ahora para la consecución de otros efectos en la formulación de mezclas elastómeras. En la elección es importante, con vistas a la realización de una reacción de poliadición con los componentes de la capa colindante de resina a endurecer por completo, que los aditivos elegidos tengan grupos terminales químicamente reactivos, por ejemplo $-NHR$, $-COOH$, $-SH$, $-OH$, $-NH_2$ o grupos epóxido. Los tres tipos de grupos terminales químicamente reactivos, mencionados en último lugar, se han manifestado como ventajosos en relación con la realización de una unión firme entre la parte o pieza a base de un material elastómero y la constituida por una resina.

En la mayoría de los casos no es necesario basar toda la resistencia mecánica lograda de la unión en la reacción química de un solo aditivo, que está contenido sólo en una de las dos partes colindantes entre sí. Más bien, por regla general ambas partes colindantes están compuestas por una mezcla de las más diversas sustancias, y por ello se aconseja formalmente reemplazar los aditivos elegidos en cada caso en particular por los que tengan un efecto mecánico comparable, que simultáneamente pasen a realizar una poliadición con el material de la otra parte colindante. De este modo se puede conseguir, sin una modificación esencial de las propiedades mecánicas de cada una de las dos partes, una unión sumamente firme, de alta calidad, que no puede ser deshecha ni siquiera violentamente en la zona de la superficie límite.

Ejemplo 1

En un molde de compresión calentado, con una temperatura

de 180°C, se inserte una pieza moldeada por compresión de un material elastómero no reticulado. Se cierra el molde, y en el espacio vacío que queda se inyecta una masa de resina de epóxido preplastificada, hasta que salga material por el canal de expulsión previsto. Después de un tiempo de reacción de 5 minutos, que depende de las mezclas empleadas, están concluidos el endurecimiento de la resina de epóxido y la vulcanización del material elastómero, paralelamente a una poliadición entre componentes de ambos materiales. La pieza moldeada por compresión terminada puede ser extraída del molde. En un ensayo de rotura o desgarramiento se llega a una rotura fuera de la superficie de contacto.

Ejemplo 2

Correspondiendo a las condiciones anteriormente expuestas se introduce en el molde una preforma, que tiene la composición siguiente:

Copolímero de acrilonitrilo-butadieno con 28% de acrilonitrilo	100 partes
Acido silícico precipitado	30 partes
Greda calcinada	50 partes
Acido esteárico	2 partes
Etterioéster como plastificante	10 partes
Oxido de zinc	5 partes
Disulfuro de tetrametiltiuram	2,5 partes
Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	3 partes
Azufre	0,7 partes

Sobre la preforma insertada en el molde, con la composición indicada, se coloca una segunda preforma a base del material de moldeo de resina de epóxido. Este consta de

una resina de alto peso molecular a base de epíclorhidri-
na y bisfenol A, con una poliamina como componente de en-
durecimiento, así como materiales de carga minerales y fi-
bras de vidrio como componente de reforzamiento. Se cierra
5 el útil y se calienta a una temperatura de 180°C. Por la
presión ejercida sobre ambas preformas, éstas son compri-
midas firmemente una contra otra en la zona de la capa lí-
mite. En el curso de la reacción subsiguiente de los mate-
riales de ambas partes se llega a la realización de una
10 poliadición en la zona de la capa límite, en la que están
involucrados los grupos silanol del ácido silícico preci-
pitado y los grupos epoxi del material de moldeo en conec-
ción con el componente amínico de endurecimiento. Ambos ma-
teriales están unidos firmemente entre sí en la zona de la
15 capa límite. Incluso después de un almacenamiento prolon-
gado en un medio hinchante, por ejemplo en aceite calenta-
do, la unión conseguida no se puede deshacer violentamente
en la zona de la capa límite.

Ejemplo 3

20 En las condiciones del ejemplo 1 se emplea una preforma de
un material elastómero no reticulado, que está constituido
a base de un acrilato de butilo, y que contiene un compo-
nente de reticulación que tiene grupos epóxido, con la
composición siguiente:

25	Elastómero	100 partes
	Negro de humo con una superficie es- pecífica de 80 m ² /g (negro de humo HAF)	40 partes
	Acido esteárico	2 partes
	Reticulante amínico	1 parte

30 La masa de moldeo por compresión, de la que está formada

La segunda parte, está compuesta de modo correspondiente al ejemplo 2.

La elaboración y el tratamiento se realizan como en el ejemplo 1. Después del enfriamiento, la adherencia entre los dos materiales es tan firme que en el ensayo de desgarramiento se produce una rotura en el interior del material elastómero reticulado. La unión en la capa límite se debe a la reacción de poliadición entre el elastómero que contiene grupos epóxido y el componente amínico de endurecimiento, que está contenido en la masa de moldeo.

Ejemplo 4

En las condiciones del ejemplo 1, se empleó como comparación de modo correspondiente una mezcla elastómera de la composición siguiente:

15	Copolímero de acrilonitrilo-butadieno con 28 % de acrilonitrilo	100 partes
	Negro de humo con una superficie específica de 40 m ² /g	70 partes
	Oxido de zinc	5 partes
20	Acido esteárico	2 partes
	Plastificante, por ejemplo ftalado de dioctilo	20 partes
	Disulfuro de tetrametiltiuram	2,5 partes
	Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	3 partes
25	Azufre	0,7 partes

Toda la realización adicional del procedimiento correspondió a las condiciones correspondientes al ejemplo 1. Entre las dos partes colindantes entre sí no se logró ninguna buena resistencia mecánica en la zona de la superficie de contacto, por la falta de componentes que produjesen una

poliadición con los componentes del material oponente. En el ensayo de desgarramiento se llegó a una rotura en la zona de la superficie límite.

Ejemplo 5

5 En otro ensayo la pieza 1 se preparó a base de una composición elastómera correspondiente a la del ejemplo 2, con la característica diferencial de que como plastificante se mezcló un peso igual de un poliésterpoliol. La masa de moldeo para la 2ª pieza correspondía a la composición indicada. La resistencia de adherencia en las condiciones indica-
10 das correspondió en lo esencial al resultado dado.

Ejemplo 6

El ejemplo 2 se repitió con igual composición de ambas partes, con la única característica diferencial de que en lugar del plastificante indicado se empleó un polibutadieno
15 con grupos terminales hidroxilo. La resistencia de adherencia de la unión, que se debe a la reacción de poliadición entre los grupos silanol del ácido silícico precipitado, los grupos hidroxilo del aceite de polibutadieno, por una
20 parte, y los grupos epóxido del material de moldeo por otra parte, correspondió a la indicada.

25

30

12119

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.- Procedimiento para la fabricación de una pieza compuesta a base de una primera y una segunda parte en un útil, en el que la primera parte se moldea a partir de un material elastómero no reticulado y se incorpora en el útil, y en el que el espacio vacío que queda se inyecta o se cuele con una resina, después de lo cual
15 se efectúa un calentamiento, en el que junto a una consolidación de la primera y de la segunda parte se genera una unión en la superficie límite común, caracterizado porque en el material elastómero y/o en la resina se incorpora una sustancia, que durante el calentamiento reacciona quí-
20 micamente por una poliadición o por una polimerización con el material de la que en cada caso es la otra parte, y con ello se une fijamente con ésta.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en un material elastómero se incorpora una sustancia del grupo de los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno o de los copolímeros de ésteres acrílicos.

30 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 2ª, caracterizado porque en un material elastómero se incorpora una sustancia del grupo de los plastificantes

con grupos terminales polifuncionales, de preferencia un poliésterpoliol, o un aceite de polibutadieno con grupos hidroxilo.

5 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizado porque en un material elastómero se incorpora un material de carga, de preferencia un ácido silícico precipitado.

10 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque como resina se emplea una resina de epóxido, y como material elastómero un copolímero de éster acrílico, en los que se incorporan grupos epóxido.

15 6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA PIEZA COMPUESTA A BASE DE UNA PRIMERA Y UNA SEGUNDA PARTE EN UN UTIL".

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

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

20 Madrid, 20.NOV.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

25

30
12119
GDP/.