



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 322**

51 Int. Cl.:
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C09D 109/00 (2006.01)
C09D 121/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05804996 .6**
96 Fecha de presentación : **20.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1838778**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Masas amortiguadoras de caucho inyectables, de baja viscosidad.**

30 Prioridad: **22.01.2005 DE 10 2005 003 057**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Sauer, Ralf y**
Born, Peter

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 317 322 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

Masas amortiguadoras de caucho inyectables, de baja viscosidad.

5 La invención se refiere a composiciones inyectables, de baja viscosidad, a base de elastómeros (cauchos) naturales y/o sintéticos, que contienen dobles enlaces olefínicos, que tienen propiedades aislantes acústicamente en estado vulcanizado. La invención se refiere además al empleo de las composiciones citadas anteriormente como pegamento aislante acústicamente de uno o dos componentes, masa para juntas o como masa de revestimiento, así como a un procedimiento para la unión de piezas metálicas y/o hermetizado de fugas entre piezas metálicas, y a un procedimiento para el revestimiento de componentes con estas composiciones.

10 En la obtención de automóviles, máquinas y aparatos, en la actualidad se emplean casi exclusivamente chapas de pared muy delgada. Piezas en movimiento mecánico o motores en funcionamiento someten estas chapas de pared delgada inevitablemente a oscilaciones que están frecuentemente en el margen de audibilidad del oído humano. Estas oscilaciones se transmiten en forma de sonido conducido a través de cuerpos sólidos a través del automóvil total, o bien la máquina o el aparato, y se pueden irradiar al aire en piezas alejadas como sonido molesto. Para la reducción de la radiación acústica y la amortiguación de sonido transmitido a través de cuerpos sólidos, estas chapas están provistas de revestimientos aislantes acústicos, los denominados revestimientos antisonoros, en especial en construcción de automóviles y en la obtención de aparatos domésticos.

15 Según procedimiento convencional, en este caso se extrusionan mezclas de cargas con peso específico elevado y asfalto para dar láminas, a partir de las cuales se troquelan o se cortan entonces las correspondientes piezas moldeadas. A continuación, estas láminas se pegan sobre las correspondientes piezas de chapa, debiéndose adaptar las mismas, en caso dado, aún tras calentamiento, a la forma de la chapa. Aunque estas láminas de asfalto, debido a su precio de material reducido, encuentran aplicación aún frecuentemente, estas son muy frágiles, y tienden al reventamiento de la chapa en especial a temperaturas bajas. También las adiciones de elastómeros, propuestas frecuentemente, dan por resultado apenas una mejora insignificante, que es insuficiente para muchas aplicaciones. Por lo demás, la aplicación de piezas de asfalto moldeadas previamente sobre piezas de chapa de forma complicada o difícilmente accesibles, de máquinas o automóviles, por ejemplo las superficies internas de cavidades de puertas de automóviles, no es posible en absoluto, como inconveniente adicional se añade que, para un único automóvil o aparato, en muchos casos se requieren varias piezas troqueladas, por lo cual es necesario un almacenaje costoso.

20 Por lo tanto, se ha intentado eliminar los inconvenientes de láminas de asfaltos con otros sistemas polímeros. De este modo se desarrollaron, por ejemplo, dispersiones de polímeros acuosas que contienen cargas de acetato de vinilo o copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que se pueden inyectar sobre las piezas de chapa en el grosor de capa necesario. No obstante, estos sistemas son desfavorables para el empleo industrial con números de piezas de acabado elevados, ya que el agua no se puede eliminar con suficiente rapidez de la capa inyectada, en especial en el caso de grosores de capa mayores. Otro inconveniente de estos métodos convencionales de amortiguación acústica consiste en que estos materiales sirven sólo para el único fin de amortiguación acústica.

25 La EP-A-358598 o la DE-A-3444863 describen formulaciones de plastisol que cumplen la función doble de una protección de bajos (protección contra abrasión) y amortiguación acústica. La DE-A-4013318 describe una protección de bajos de dos capas, que cumplen las funciones de protección de bajos y absorción del ruido que procede de partículas que impactan (piedras, gravilla, agua, etc.).

30 La EP 0766714 A describe composiciones de plastisol a base de copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, que se obtuvieron según el procedimiento de polimerización en suspensión. Estas composiciones de plastisol tienen una baja viscosidad, incluso en el caso de proporción polímero-plastificante reducida, de modo que estas son inyectables sin aire, y convenientemente gelificables. El documento da a conocer además que revestimientos a base de los citados plastisoles muestran una buena acción amortiguadora de ruidos. En este documento se propone emplear estos plastisoles en la zona de bajos de automóviles, incluyendo cajas de engranajes, para el revestimiento amortiguador de sonido transmitido por cuerpos sólidos, y para la protección contra corrosión, y protección ante abrasión.

35 De modo similar, la EP 702708 A, describe revestimiento amortiguadores acústicos para chapas en la zona de bajos de automóviles a base de plastisoles, constituidos por un 5 a un 60% en peso de al menos un copolímero de estireno pulverulento, u homopolímeros de metacrilato de metilo o copolímeros de metacrilato de metilo, un 5 a un 65% en peso de plastificante, un 0 a un 40% en peso de cargas, un 2 a un 40% en peso de aditivos reactivos, y en caso dado otros aditivos. Según este documento, las formulaciones de plastisol descritas en el mismo son apropiadas para la obtención de revestimientos resistentes a la abrasión, de una capa, aplicables en procedimiento de inyección sobre chapas, en especial en la zona de bajos de automóviles para la reducción de ruidos provocados por colisión de partículas, para la protección frente a corrosión, y para la consecución de un revestimiento resistente a la abrasión.

40 La WO 96/16136 describe composiciones monocomponente, endurecibles en caliente, reactivas, a base de cauchos líquidos con dobles enlaces olefínicos reactivos, así como, en caso dado, cauchos añadidos y sistemas de vulcanización a base de azufre. Estas composiciones tienen en estado vulcanizado máximos elevados de factor de pérdida acústica en el intervalo de temperatura ambiente entre aproximadamente + 10°C y + 40°C. Además se indica que estas composiciones pueden contener adicionalmente polímeros termoplásticos finamente divididos. Las composiciones se emplearán para aplicación como pegamento aislante acústico, masa para juntas, o como masa de revestimiento. Según

ES 2 317 322 T3

la manifestación de esta solicitud, las composiciones endurecibles en caliente, reactivas, se aplican sobre el componente a revestir en forma de una lámina extrusionada, un cordón extrusionado, o una banda extrusionada, en caso dado las piezas se ensamblan, y a continuación se calientan, para endurecer la composición.

5 La WO 91/05819 describe masas termoplásticas para empleo como cuerpos laminado o estratificado amortiguador de sonido, y aislante de vibración, en especial para vehículos motorizados. Las masas termoplásticas contendrán un 0,6 a un 50% de polietileno clorado un 20 a un 95% de cargas y un 40 a un 60% de plastificantes compatibles con el polietileno clorado. Se indica que estas composiciones termoplásticas se pueden emplear como material estratificado en vehículos motorizados, edificios, aparatos domésticos y máquinas industriales, para amortiguación acústica y
10 aislamiento de vibración.

La EP 525769 A describe composiciones de revestimiento endurecibles que contienen un polímero de oxialquileno, que presenta un grupo que contiene silicio. El grupo que contiene silicio tendrá grupos hidroxilo o grupos hidrolizables enlazados al átomo de silicio, y será reticulable bajo formación de un enlace de siloxano. Según esta solicitud, tales
15 composiciones de revestimiento proporcionan una buena película de revestimiento con propiedades anticorrosivas, resistencia a la abrasión y amortiguación de vibración, incluso si estos revestimientos se endurecen a bajas temperaturas. Estos revestimientos serán convenientemente aplicables en procedimiento de pulverizado.

La WO 93/15333 describe un procedimiento para la amortiguación de la vibración de un objeto sólido vibrante, a una temperatura entre -20°C y 200°C, a una frecuencia de vibración de 1 Hz, mediante puesta a disposición de un dispositivo estratificado viscoelástico con al menos una capa que contiene una resina de epoxi-acrilato termoendurecible.

La WO 99/58597 describe composiciones de amortiguación acústicas que contienen plastisoles a base de acrilato, y reciclados de desechos de polímeros de esmalte, que contienen componentes resídicos no endurecidos, y por consiguiente son aptos para una reacción química. Tales composiciones se proponen para la obtención de revestimientos de objetos rígidos, que presentan la tendencia a la vibración, como piezas de automóviles metálicas. Según los datos en esta solicitud, tales revestimientos suprimen vibraciones mecánicas, y reducen los ruidos que proceden de partículas que impactan, como gravilla y agua sobre la carrocería del automóvil. Además se indica que estos revestimientos reducen la vibración de vida al sonido aéreo en calidades.

En el intento de reducir la complejidad de automóviles, máquinas y aparatos, y reducir con ello los costes de obtención, en especial en la industria del automóvil existe el deseo de poner a disposición materiales amortiguadores acústicos que se puedan aplicar selectivamente, a ser posible en hora bruta de la obtención de automóviles, de manera automática con ayuda de robots. Los productos elastómeros termoendurecibles, o bien vulcanizables, conocidos
35 por el documento citado anteriormente WO 96/16136 A cumplen el requisito de aplicabilidad en obra bruta ya en muchos ámbitos. No obstante, existe necesidad de mejora respecto a una aplicabilidad más fácil de los materiales. Como productos elastómeros conocidos por esta solicitud, debido a su viscosidad muy elevada, deben ser aplicables a temperaturas más elevadas, y no son aplicables con dispositivos de inyección convencionales.

Las masas amortiguadoras de caucho de baja viscosidad a base de elastómeros líquidos, por ejemplo poliisobutileno o poliisopreno líquido, un sistema de vulcanizado y fibras, por ejemplo fibras de nylon, son conocidas por la JP-A-4036371. La JP-A-2002-047467 describe igualmente masas de amortiguación de caucho a base de poliisopreno líquido, agentes adherentes y endurecedores.

La EP-A-658597 da a conocer composiciones con propiedades aislantes, que contienen 3,4-poliisopreno y mezclas de caucho líquido y/o sólido y/o polvo polímero finamente distribuido, así como opcionalmente plastificantes, cargas y otros materiales crudos convencionales.

La JP-A-06-065423 da a conocer un sistema de amortiguación de oscilaciones a base de elastómeros de poliamida. Este se puede emplear, a modo de ejemplo, para la amortiguación de oscilaciones de terremotos en edificios.

La JP-A-07-292125 da a conocer agentes de amortiguación acústica que contienen fibras.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar tales masas de caucho, o bien composiciones de caucho en tal medida que estas presenten una viscosidad suficientemente reducida a temperatura elevada, o en caso dado a temperatura elevada apenas ligeramente, que sean aplicables selectivamente en las zonas de una carrocería bruta de automóvil con los aparatos de aplicación por inyección del estado de la técnica, en las que ocasionan la máxima efectividad en relación a amortiguación acústica. La solución del problema según la invención se puede extraer de las reivindicaciones. Esta consiste principalmente en la puesta a disposición de masas de amortiguación de caucho inyectables a base de elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanizado, que tienen una viscosidad a 20°C de 1000 mPa·s a 100.000 mPa·s medida según DIN 53019, conteniendo la composición

- a) un 5-50% en peso de polieno(s) líquido(s) con un peso molecular por debajo de 20.000,
- b) un sistema de vulcanizado seleccionado a partir del grupo constituido por
 - azufre y uno o varios aceleradores orgánicos y óxidos metálicos,

ES 2 317 322 T3

- sistemas de vulcanizado peroxídicos, o
- quinonas, dioximas de quinona o dinitrosobenceno, en caso dado en combinación con aceleradores orgánicos y/u óxido(s) metálico(s),

c) fibras cortas con una longitud de fibra media de 50 μm a 500 μm , preferentemente 100 μm a 250 μm , conteniendo la masa un 0,5 a un 15% en peso de fibras cortas,

d) en caso dado otros aditivos seleccionados a partir del grupo formado por

- polímeros termoplásticos en forma de polvos finamente desmenuzados,
- cargas,
- cargas ligeras,
- pegamentos y/o agentes adhesivos,
- aceites diluyentes,
- agentes protectores frente al envejecimiento,
- agentes auxiliares reológicos o sus mezclas,

añadiéndose la suma de componentes a) a d) para dar un 100% en peso.

Como amortiguación eficaz acústicamente o amortiguación de oscilación en el sentido de esta invención, en este caso se entenderá la amortiguación de sonido propagado por cuerpos sólidos, esta ocasiona, como es sabido, la reducción de la “resonancia” de las construcciones de chapa. La valoración de la eficacia de las propiedades de amortiguación acústica en las composiciones según la invención se efectúa en este caso según el ensayo de oscilación de flexión según la parte 3 de DIN 53440 (“método de Oberst”). A tal efecto se revisten chapas de acero con las composiciones según la invención, este revestimiento se endurece después bajo condiciones de temperatura, por ejemplo como las que predominan en la construcción de automóviles para el endurecimiento de diversos sistemas de esmalte, es decir, en el intervalo entre 130°C y 220°C. El ensayo de oscilación de flexión se lleva a cabo entonces a 200 Hz y diversas temperaturas, para poder valorar una acción de amortiguación acústica eficaz de estas composiciones en el “intervalo de temperatura de empleo”, es decir, entre aproximadamente 0°C y + 40°C. En este caso, en el sentido de esta invención se entenderá por eficaz acústicamente todas las composiciones endurecibles en caliente (vulcanizables), que presentan, en el ensayo de oscilación de flexión según DIN 53440, parte 3, una amortiguación extremadamente elevada, es decir, un factor de pérdida de la banda de chapa revestida (d-combi) de > 0,1, preferentemente 0,2 o más.

“Polienos líquidos” en el sentido de esta invención, son en este caso caucho líquidos o elastómeros. Estos se pueden seleccionar a partir del siguiente grupo de homo- y/o copolímeros:

polibutadienos, en especial los 1,4- y 1,2-polibutadienos, polibutenos, poliisobutilenos, 1,4-poliisoprenos, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, pudiendo tener estos polímeros grupos funcionales terminales y/o laterales (distribuidos estadísticamente). Son ejemplos de tales grupos funcionales grupos hidroxilo, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico o epoxi. El peso molecular de estos cauchos líquidos está típicamente por debajo de 20.000, preferentemente entre 900 y 10.000. La fracción de caucho líquido en la composición total depende en este caso de la reología deseada de la composición no endurecida y de las propiedades de amortiguación mecánicas y acústicas deseadas de la composición endurecida. La fracción de caucho líquido o elastómero varía normalmente entre un 5 y un 50% en peso de la formulación total. También se pueden emplear mezclas de diversos cauchos líquidos o elastómeros.

La adición de polvos polímeros termoplásticos finamente distribuidos puede ocasionar una mejora de la amortiguación acústica, si este polímero termoplástico presenta una temperatura de transición vítrea en el intervalo entre 5°C y 50°C. Son ejemplos de polímeros termoplásticos apropiados polipropileno, polietileno, poliuretanos termoplásticos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de estireno, cloruro de polivinilo, polivinilacetato, así como en especial acetato de polivinilo y sus copolímeros.

Las cargas se pueden seleccionar a partir de una pluralidad de materiales, en especial en este caso se deben citar cretas, carbonatos de calcio naturales molturados o precipitados, carbonatos de calcio-magnesio, silicatos, espatos pesados, así como hollín. En especial son apropiadas también cargas en forma de hojillas, como por ejemplo vermiculita, mica, talco o silicatos estratificados similares. En algunas formulaciones, tales cargas en forma de hojillas han mejorado significativamente la acción de la amortiguación acústica. En caso dado puede ser conveniente que al menos una parte de las cargas presente tratamiento superficial previo, en especial se ha mostrado conveniente un revestimiento con ácido esteárico en los diferentes carbonatos de calcio, o bien cretas. Adicionalmente a las cargas “normales” citadas con anterioridad, las composiciones según la invención pueden contener las denominadas cargas ligeras, que se seleccionan a partir del grupo de bolas huecas de vidrio, cenizas volantes (Fillite), bolas huecas de material sintético

ES 2 317 322 T3

a base de resinas fenólicas, resinas epoxi o poliésteres, bolas huecas cerámicas o cargas ligeras orgánicas de origen natural, como cáscaras de nuez molturadas, a modo de ejemplo las cáscaras de anacardos, nueces de coco o cacahuetes, así como harina de corcho o polvo de coque. En este caso son especialmente preferentes cargas ligeras a base de microbolas huecas, estas pueden ser las bolas huecas de vidrio citadas anteriormente, o bien las microbolas huecas de material sintético expandibles, o bien expandidas, a base de copolímeros de cloruro de polivinilideno o copolímeros de acrilonitrilo, estos últimos son adquiribles en el comercio bajo los nombres "Duallite", o bien "Expancel" de las firmas Pierce & Stevens, o bien Akzo Nobel. La fracción total de cargas en la formulación puede variar entre un 10 un 70% en peso, el intervalo preferente se sitúa entre un 25 y un 60% en peso.

Como agente adherente y/o agente adhesivo se pueden emplear resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcina o sus derivados, ácidos, o bien ésteres abiéticos modificados o no modificados (derivados de ácido abiético) poliaminas, poliaminoamidas, resinas de poliepóxido, anhídridos y copolímeros que contienen grupos anhídrido. El tipo y la cantidad de agente adhesivo, o bien agente adherente, depende de la composición de polímero del pegamento/masa para juntas, o bien de la composición de revestimiento, de la resistencia de la composición endurecida, y del sustrato sobre el cual se aplica la composición. Las resinas adhesivas típicas (colas) como por ejemplo las resinas terpenofenólicas o derivados de ácido abiético, se emplean normalmente en concentraciones entre un 5 y un 20% en peso, los agentes adhesivos típicos, como poliaminas, poliaminoamidas, o derivados de resorcina, se emplean en el intervalo entre un 0,1 y un 10% en peso.

Las composiciones según la invención están preferentemente exentas de plastificantes, en especial ftalatos o aceites diluyentes. No obstante, puede ser necesario influir sobre la reología de la composición no endurecida y/o las propiedades mecánicas y/o la amortiguación acústica de las composiciones endurecidas mediante la adición de los denominados aceites diluyentes, es decir, aceites alifáticos, aromáticos o nafténicos, o citratos. No obstante, esto se efectúa preferentemente mediante la adición de polibutenos de bajo peso molecular, poliisobutilenos, o mediante el empleo de cauchos líquidos de bajo peso molecular. Si se emplean aceites diluyentes, se aplican cantidades en el intervalo entre un 5 y un 20%.

Los endurecedores apropiados, o bien agentes de vulcanizados, aceleradores o catalizadores, dependen de los grupos reactivos y/o funcionales de los polímeros seleccionados. Para la reacción de endurecimiento a través de dobles enlaces olefínicos (vulcanizado) de cauchos líquidos y/o sólidos son apropiados sistemas de vulcanizado a través de radicales, en especial a base de peróxidos orgánicos o inorgánicos, sistemas de vulcanizado a base de azufre, en especial en combinación con aceleradores de vulcanizado orgánicos, y en caso dados compuestos de cinc, no obstante, también son apropiados sistemas de vulcanizado a base de quinonas, dioximas o dinitrosobenceno.

Son especialmente preferentes los sistemas de vulcanizado a base de azufre pulverulento, especialmente en combinación con aceleradores de vulcanizado, como por ejemplo mercaptobenzotiazol, ditiocarbamatos, sulfenamidas, disulfuros, como por ejemplo disulfuro de dibenzotiazol y/o disulfuros de tiuram, aceleradores de aldehído-amina, o guanidinas u óxidos metálicos, como por ejemplo óxido de cinc. Adicionalmente pueden estar presentes agentes auxiliares de vulcanizado de caucho típicos, como por ejemplo ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico) en la formulación. El contenido en azufre puede variar en este caso en amplios límites, puede ascender hasta un 5% en peso, de modo preferente hasta aproximadamente un 10% en peso, el límite inferior no se situará preferentemente por debajo de un 0,5% en peso. En este caso, el contenido en azufre depende de la reactividad a de los cauchos líquidos empleados. Además, a través del contenido en azufre se puede influir sobre el máximo de factor de pérdida, así como el intervalo de temperatura útil de un factor de pérdida suficientemente elevado. El contenido en aceleradores de vulcanizado puede variar entre un 0 y aproximadamente un 10% en peso, también el contenido en óxidos metálicos se sitúa en el intervalo entre un 0 y un 10% en peso.

Como sistemas de vulcanizado exentos de azufre son apropiados en especial sistemas de vulcanizado a base de p-benzoquinondioxima, pudiendo contener estas composiciones adicionalmente los aceleradores de vulcanizado y/o compuestos metálicos citados con anterioridad en intervalos cuantitativos citados anteriormente.

Contra la degradación térmica, termooxidativa o debida a ozono de las composiciones según la invención se pueden emplear estabilizadores convencionales, como por ejemplo fenoles con impedimento estérico o derivados de amina, los intervalos cuantitativos típicos para estos estabilizadores son un 0,1 a un 5% en peso.

Aunque la reología de las composiciones según la invención se puede llevar al intervalo deseado mediante la selección de cargas y la proporción cuantitativa de cauchos líquidos de bajo peso molecular, se pueden emplear agentes auxiliares reológicos convencionales, como por ejemplo ácidos silícicos pirógenos o Bentone en el intervalo entre un 0,1 y un 7%. Además se pueden emplear otros agentes auxiliares y aditivos convencionales en las composiciones según la invención.

La eficacia de la amortiguación acústica de la composición según la invención se puede adaptar a los requisitos específicos de aplicación en relación a la posición del máximo del factor de pérdida, así como del intervalo de temperatura, en el que se ocasiona una amortiguación acústica extremadamente elevada. Los factores de influencia principal son en este caso el sistema de vulcanizado (contenido en azufre, contenido en acelerador de vulcanizado), y contenido y reactividad de cauchos, en especial de cauchos líquidos. Como ya se ha indicado, una adición de polvos polímeros termoplásticos apropiados puede influir positivamente tanto sobre el máximo, como también sobre el intervalo de temperaturas de la amortiguación acústica eficaz.

ES 2 317 322 T3

El control aislado de intervalos de temperatura del máximo del factor de amortiguación acústica a través de la densidad de reticulado del sistema de caucho, como propone, por ejemplo, la EP 793697 (WO 96/16136), es ciertamente una vía para el optimizado de la acción de amortiguación acústica, pero no siempre se puede realizar en su totalidad, ya que a densidad de reticulado elevado del vulcanizado acompaña casi siempre una fragilidad más elevada del revestimiento. También un aumento de los pesos de capa específicos sin un aumento de la densidad de reticulado ocasiona ciertamente una mejora de las propiedades amortiguadoras de vibración, pero en este caso se aumenta también el peso del automóvil.

Las masas de caucho según la invención contienen además cargas fibrosas que refuerzan la estructura a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster, siendo estas fibras preferentemente fibras cortas en forma de fibras en pulpa o fibras apiladas. En este caso, de modo especialmente preferente, las fibras presentarían una longitud de fibra media entre $100\ \mu\text{m}$ y $250\ \mu\text{m}$, y un diámetro de 5 a $20\ \mu\text{m}$. Las fibras más largas no sobrepasarían en este caso $1.000\ \mu\text{m}$ a $2.000\ \mu\text{m}$. En este caso son especialmente preferentes fibras de vidrio, fibras de poliamida de tipo de fibras de aramida, o también fibras de poliéster. El contenido de la composición en fibras asciende a un 0,5 hasta un 10% en peso.

Hasta un cierto grado, también la selección del tipo y cantidad de cargas restantes puede influir sobre las propiedades acústicas, en este caso se ha mostrado que especialmente cargas en forma de plaquetas, como por ejemplo mica, tienen una influencia ventajosa sobre el factor de pérdida. Adicionalmente se puede influir sobre el factor de pérdida medida el grosor del revestimiento. Los materiales espumados ocasionan, como es sabido, un factor de pérdida más elevado, aunque esto no sea aplicable en algunos casos, en los que se pretende una resistencia al cizallamiento por tracción elevada para el pegamento, o una actitud para carga mecánica elevada del revestimiento. En la mayor parte de los casos de aplicación es deseable que el máximo del factor de pérdida se sitúe aproximadamente a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), y que el intervalo de una amortiguación elevada (factor de pérdida $> 0,1$) se extienda a lo largo de un intervalo de temperatura lo más ancho posible. Las condiciones de endurecimiento para las composiciones de pegamento/masa para juntas, o bien revestimiento según esta invención se pueden adaptar a la aplicación específica. Como se menciona al inicio un campo de aplicación preferente es la construcción bruta en la industria automovilística, de modo que el endurecimiento de la composición tendrá lugar en un intervalo de temperaturas entre 80°C y 240°C en 10 a 35 minutos, preferentemente se emplearán temperaturas entre 160 y 200°C en la construcción bruta. Una ventaja decisiva de las composiciones según la invención frente a plastisoles según el estado de la técnica es su denominada "resistencia al lavado" inmediatamente tras la aplicación de pegamentos, es decir, no requieren gelificado previo como los plastisoles para ser resistentes en los diversos baños de lavado y fosfatado de la construcción bruta.

Frente a la mayor parte de masas de caucho endurecibles en caliente conocidas hasta la fecha para revestimientos aislantes acústicamente, en las composiciones según la presente invención se puede prescindir completamente de la adición de cauchos sólidos. De este modo es posible poner a disposición masas de amortiguación de caucho de baja viscosidad, aplicables a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada, que se pueden emplear en la construcción bruta de la industria automovilística. Debido a su baja viscosidad, estas composiciones se pueden aplicar con dispositivos de bombeo, dosificación, inyección o extrusión convencionales para materiales de baja viscosidad, pastosos. En este caso, los campos de aplicación especialmente preferentes son revestimientos internos de la zona de bajos. Las masas de amortiguación de caucho según la invención, debido a su baja viscosidad, se pueden aplicar en el procedimiento Airless, Air-assisted, Airmix- o en el denominado procedimiento "Swirlspray", u otros procedimientos de pulverizado de uso común, como por ejemplo el "procedimiento Flat-Stream".

Las masas de amortiguación de caucho según la invención tienen en este caso una viscosidad a 20°C de 1.000 mPa·s a 100.000 mPa·s, medida según DIN 53019. Los intervalos preferentes para la viscosidad son:

a 20°C : 15.000 - 80.000 y

a 40°C : 5.000 - 20.000 mPa·s.

Ya que las masas de caucho según la invención son obtenibles de modo reproducible en un intervalo de baja viscosidad, y por consiguiente son apropiadas para aplicaciones comunes de inyección, o bien pulverizado, estas composiciones se pueden aplicar también de modo especialmente selectivo en los puntos donde ocasionan la máxima efectividad de amortiguación. Tal procedimiento para la determinación y aplicación selectiva de materiales de amortiguación acústicos se da a conocer, a modo de ejemplo, en la WO 02/12025. Las masas según la invención con el contenido en cargas fibrosas que refuerzan la estructura son elaborables con instalaciones de aplicación completamente automáticas, a estas pertenecen en especial también la elaboración mediante toberas ranuradas según el denominado "procedimiento Flat-Stream".

Las composiciones según la invención se pueden obtener de modo conocido en sí en agregados de mezcla con acción de cizallamiento elevada, a estos pertenecen, por ejemplo, amasadores, mezcladores planetarios, mezcladores internos, los denominados "mezcladores Banbury", extrusoras de doble husillo, y similares agregados de mezcla conocidos por el especialista.

ES 2 317 322 T3

Las masas de amortiguación de caucho especialmente preferentes según la invención contienen los siguientes componentes:

- 5 0 – 10,0 % óxido de cinc,
- 0 – 10,0 % óxido de calcio,
- 10 0 – 2,0 % 4-metilfenol, producto de reacción con dicitlopentadieno e
isobutileno,
- 5,0 – 30,0 % carbonato de calcio, revestido con estearato,
- 15 5,0 – 50,0 % carbonato de calcio precipitado,
- 0,5 – 10,0 % azufre,
- 20 0,5 – 25,0 % grafito,
- 0 – 2,0 % hollín,
- 0 – 2,0 % dibencilditiocarbamato de cinc,
- 25 0 – 4,0 % MBTS (disulfuro de 2,2'-dibenzotiacilo),
- 0 – 10,0 % bolas huecas de vidrio,
- 30 0,5 – 10,0 % acetiltri-2-etilhexilcitratos,
- 0,5 – 10,0 % fibras de vidrio (longitud de fibra media de 100-250 μm , longitud
35 máxima de 1.000-2.000 μm),
- 5,0 – 40,0 % polibutadieno, peso molecular aproximadamente 1.000,
aproximadamente 40 – 50 % de vinilo,
- 40 2,0 – 10,0 % polibutadieno con grupos carboxilo activos peso molecular
aproximadamente 1.700,

45 dando por resultado la suma de todos los componentes un 100%. En los siguientes ejemplos de ejecución se explicará
más detalladamente la invención, no representando la selección de ejemplos una limitación de la extensión del objeto
de la invención.

50 Ejemplos

55 En una amasadora de laboratorio evacuable se mezclaron las composiciones según ejemplo 1 y 2 indicadas a
continuación bajo vacío hasta que eran homogéneas. Si no se indica lo contrario, todas las partes en los ejemplos son
partes en peso.

Propiedades de amortiguación acústicas

60 Bandas de acero para muelles de 1 mm de grosor de dimensiones 240 mm x 10 mm se revistieron en un corte de
200 mm de longitud con una capa de producto de los ejemplos 1 y 2, a continuación se endurecieron los revestimientos
30 minutos a 180°C. La determinación del valor de amortiguación acústico (d-combi) se efectuó en este caso según el
ensayo de oscilación de flexión de DIN 53440, parte 3, a 200 Hz. En este caso se normalizó a un peso de capa de un
50%, es decir, el peso del revestimiento con el pegamento/masa para juntas aislante acústicamente ascendía a un 50%
65 del peso de chapa.

ES 2 317 322 T3

Ejemplo 1

5	2,49 %	óxido de cinc,
	4,20 %	óxido de calcio,
10	0,50 %	4-metilfenol, producto de reacción con dicitopentadieno e isobutileno,
	15,30 %	carbonato de calcio, revestido con estearato,
15	15,41 %	carbonato de calcio precipitado,
	3,50 %	azufre,
20	17,50 %	grafito,
	0,50 %	hollín,
	0,60 %	dibencilditiocarbamato de cinc,
25	4,00 %	bolas huecas de vidrio,
	4,00 %	aceite blanco técnico,
30	4,00 %	fibras de vidrio (longitud de fibra media de 100-250 μm , longitud máxima de 1.000-2.000 μm),
35	22,00 %	polibutadieno, peso molecular aproximadamente 1.000, aproximadamente 40 - 50 % de vinilo,
40	6,00 %	polibutadieno con grupos carboxilo activos peso molecular aproximadamente 1.700.

45

50

55

60

65

ES 2 317 322 T3

Ejemplo 2

5	2,49 %	óxido de cinc,
	4,20 %	óxido de calcio,
10	0,50 %	4-metilfenol, producto de reacción con dicitlopentadieno e isobutileno,
	12,80 %	carbonato de calcio, revestido con estearato,
15	19,21 %	carbonato de calcio precipitado,
	4,20 %	azufre,
20	15,00 %	grafito,
	0,50 %	hollín,
	0,60 %	dibencilditiocarbamato de cinc,
25	0,50 %	MBTS (2,2'-dibenzotiacildisulfuro),
	4,00 %	bolas huecas de vidrio,
30	4,00 %	acetiltri-2-etilhexilcitratos,
	4,00 %	fibras de vidrio (longitud de fibra media de 100-250 μm , longitud máxima de 1.000-2.000 μm),
35	22,00 %	polibutadieno, peso molecular aproximadamente 1.000, aproximadamente 40 - 50 % de vinilo,
40	6,00 %	polibutadieno con grupos carboxilo activos peso molecular aproximadamente 1.700.

45 El resultado de la medida de amortiguación acústica conforme al ensayo de oscilación de flexión según DIN 53440, parte 3, a 200 Hz, en dependencia de la temperatura, muestra que las masas de amortiguación de caucho según la invención presentan un valor de amortiguación acústico (d-combi) claramente por encima de 0,1 con un peso de capa de un 50%, a lo largo del intervalo de temperatura muy ancho, de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C. Esto es una clara mejora frente a las masas de caucho del estado de la técnica conocidas hasta la fecha, así como otros revestimientos de amortiguación acústicos.

55

60

65

ES 2 317 322 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Masas de amortiguación de caucho inyectables a base de elastómeros y agentes de vulcanizado naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos, que tienen una viscosidad a 20°C de 1.000 mPa·s a 100.000 mPa·s, medida según DIN 53019, **caracterizadas** porque la composición contiene

- 10 a) un 5-50% en peso de polieno(s) líquido(s) con un peso molecular por debajo de 20.000,
- 15 b) un sistema de vulcanizado seleccionado a partir del grupo constituido por
- * azufre y uno o varios aceleradores orgánicos y óxidos metálicos,
 - * sistemas de vulcanizado peroxídicos, o
 - * quinonas, dioximas de quinona o dinitrosobenceno, en caso dado en combinación con aceleradores orgánicos y/u óxido(s) metálico(s),
- 20 c) fibras cortas con una longitud de fibra media de 50 μm a 500 μm , preferentemente 100 μm a 250 μm , conteniendo la masa un 0,5 a un 15% en peso de fibras cortas,
- 25 d) en caso dado otros aditivos seleccionados a partir del grupo formado por
- * polímeros termoplásticos en forma de polvos finamente desmenuzados,
 - * cargas,
 - * cargas ligeras,
 - * pegamentos y/o agentes adhesivos,
 - * aceites diluyentes,
 - * agentes protectores frente al envejecimiento,
 - * agentes auxiliares reológicos o sus mezclas,
- 35

añadiéndose la suma de componentes a) a d) para dar un 100% en peso.

40 2. Masa de amortiguación de caucho según la reivindicación 1, **caracterizada** porque al menos un polieno líquido es seleccionado a partir del grupo constituido por 1,2-polibutadieno, 1,4-polibutadieno, poliisopreno, polibuteno, poliisobutileno, copolímeros de butadieno y/o isopreno con estireno y/o acrilonitrilo, copolímeros de acrilatos con dienos, situándose el peso molecular del polieno líquido en el intervalo de 900 a 10.000.

45 3. Masa de amortiguación de caucho según la reivindicación 2, **caracterizada** porque al menos un polieno líquido contiene adicionalmente grupos carboxilo terminales y/o distribuidos estadísticamente, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos mercapto o grupos epoxi como grupos funcionales.

50 4. Masa de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque contiene adicionalmente un polímero termoplástico con una temperatura de transición vítrea entre 5°C y 50°C.

55 5. Masa de amortiguación de caucho según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el polímero termoplástico contiene dobles enlaces olefínicos, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos amino y/o grupos mercapto como grupos funcionales.

60 6. Masa de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque las fibras cortas se seleccionan a partir de fibras de poliéster, fibras de polipropileno, fibras de poliamida, fibras de carbono, fibras de vidrio, o su combinación.

65 7. Masa de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por una viscosidad de 1.000 mPa·s a 100.000 mPa·s medida según DIN 53019 a 20°C.

8. Masa de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la masa contiene un 0,5 hasta un 5% en peso de fibras cortas.

9. Obtención de la masa de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes mediante mezclado de los componentes bajo cizallamiento elevado.

ES 2 317 322 T3

10. Empleo de la composición según al menos una de las reivindicaciones precedentes como pegamento aislante acústicamente de uno o dos componentes, masa para juntas o masa de revestimiento.

5 11. Procedimiento para la unión de piezas metálicas y/o el hermetizado de fugas entre piezas metálicas, **caracterizado** porque

- al menos una superficie de una parte se reviste con la masa según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 8,

10 - se ensamblan las piezas a unir,

- y las piezas ensambladas, en caso dado bajo fijación mecánica, se calientan para endurecer la composición reactiva.

15 12. Procedimiento para el revestimiento de componentes mediante pulverizado de masas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre la superficie de la parte y calentamiento de la parte revestida para el endurecimiento de la masa.

20 13. Procedimiento para el revestimiento de componentes, **caracterizado** porque se pulveriza sobre el sustrato una masa de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 en el procedimiento de pulverizado Airless, Air-assisted, Airmix o procedimiento Flat-Stream.

25

30

35

40

45

50

55

60

65