

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 MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2005 PCT/EP2005/013728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2006 WO06076958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2005 E 05804996 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **18.07.2018 EP 1838778**

54 Título: **Composiciones amortiguadoras de caucho inyectables, de baja viscosidad**

30 Prioridad:

22.01.2005 DE 102005003057

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
27.11.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

SAUER, RALF y

BORN, PETER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 317 322 T5

DESCRIPCIÓN

Composiciones 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, composición para juntas o como composición de revestimiento, así como a un procedimiento para la unión de piezas metálicas y/o hermetizado de juntas entre piezas metálicas, y a un procedimiento para el revestimiento de componentes con estas composiciones.

10 Al fabricar 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 por cuerpos sólidos a través de todo el automóvil, o bien la máquina o el aparato, y pueden emitirse al aire en sitios alejados en forma de un sonido molesto. Por lo tanto, para la reducción de la emisión acústica y la amortiguación de sonido transmitido a través de cuerpos sólidos, estas chapas están provistas de revestimientos amortiguadores acústicos, los denominados revestimientos para insonorización, en especial en construcción de automóviles y en la fabricación de aparatos domésticos.

15 Según procedimiento convencional, en este caso se extruden mezclas de materiales de relleno con peso específico elevado y asfalto para dar lugar a láminas, a partir de las cuales se troquelan o se cortan luego las correspondientes piezas moldeadas. A continuación, estas láminas se pegan sobre las piezas de chapa en cuestión, en cuyo caso estas tienen que adaptarse a la forma de la chapa, opcionalmente, aún bajo calentamiento. Aunque estas láminas de asfalto, debido a su precio de material reducido, todavía encuentran aplicación frecuentemente, son muy frágiles y tienden a soltarse de la chapa, principalmente a temperaturas bajas. Incluso las adiciones de elastómeros, propuestas frecuentemente, dan lugar apenas a 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 desventaja 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 las desventajas de láminas de asfaltos con otros sistemas polímeros. De este modo se desarrollaron, por ejemplo, dispersiones acuosas de polímeros que contienen materiales de relleno de poliacetato de vinilo o copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que se pueden inyectar sobre las piezas de chapa con el grosor de capa necesario. No obstante, estos sistemas son desventajosos para el empleo industrial con elevadas cantidades de piezas de acabado, ya que el agua no se puede eliminar con suficiente rapidez de la capa inyectada, principalmente en el caso de mayores grosores de capa. Otra desventaja de estos métodos convencionales de amortiguación acústica consiste en que estos materiales sirven sólo para el único propósito de amortiguación acústica.

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

35 La publicación EP 0766714 A describe composiciones de plastisol a base de copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, que se prepararon según el procedimiento de polimerización en suspensión. Estas composiciones de plastisol tienen una baja viscosidad, incluso a una baja proporción de polímero-plastificante, de modo que estas son inyectables sin aire, y capaces de gelificarse bien. El documento divulga además que los 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.

40 De modo similar, la EP 702708 A, describe revestimientos amortiguadores acústicos para chapas en la zona de bajos de automóviles a base de plastisoles que están 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 materiales de relleno, un 2 a un 40% en peso de aditivos reactivos y, en caso dado, otros aditivos. Según esta publicación, las formulaciones de plastisol descritas allí son apropiadas para la preparación de revestimientos resistentes a la abrasión, de una capa, aplicables en procedimiento de inyección sobre chapas, principalmente en la zona de bajos de automóviles para la reducción de ruidos provocados por colisión de partículas, para la protección anticorrosiva, y para la consecución de un revestimiento resistente a la abrasión.

- La publicación WO 96/16136 describe composiciones monocomponentes, 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 de uso entre aproximadamente + 10°C y + 40°C.
- 5 Además, se indica que estas composiciones pueden contener adicionalmente polímeros termoplásticos finamente divididos. Las composiciones deben de emplearse para el uso como pegamento aislante acústico, composición para juntas, o como composición de revestimiento. Según la divulgación de esta publicación, las composiciones de curado en caliente, reactivas, se aplican sobre el componente a revestir en forma de una lámina extrudida, un cordón extrudido, o una banda extrudida; en caso dado, las piezas se ensamblan y, a continuación, se calientan para endurecer la composición.
- 10 La publicación WO 91/05819 describe composiciones termoplásticas para empleo como cuerpos laminados o estratificados, amortiguadores de sonido y aislantes de vibración, principalmente para vehículos motorizados. Las composiciones termoplásticas deben de contener un 0,6 a un 50% de polietileno clorado un 20 a un 95% de material de relleno 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 aislamiento de vibración.
- 15 La publicación 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 debe de tener grupos hidroxilo o grupos hidrolizables enlazados al átomo de silicio, y debe de ser reticulable con la formación de un enlace de siloxano. Según esta publicación, tales 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 deben de ser convenientemente aplicables en procedimientos de pulverizado.
- 20 La publicación 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, proporcionando un dispositivo estratificado viscoelástico con al menos una capa que contiene una resina de epoxi-acrilato termoendurecible.
- 25 La publicación WO 99/58597 describe composiciones de amortiguación acústica que contienen plastisoles a base de acrilato, y reciclados de desechos de polímeros de esmalte, que contienen componentes de resina no endurecidos y, por consiguiente, son aptos para una reacción química. Tales composiciones se proponen para la preparación de revestimientos de objetos rígidos, que presentan tendencia a la vibración, tales como piezas metálicas de automóviles. Según los datos en esta publicación, tales revestimientos suprimen vibraciones mecánicas, y reducen los ruidos que resultan de partículas que impactan, como gravilla y agua, sobre la carrocería de un automóvil. Además, se indica que estos revestimientos reducen la vibración de sonido aéreo en cavidades.
- 30 En el intento de reducir la complejidad de automóviles, máquinas y aparatos, y reducir con ello los costes de fabricación, principalmente en la industria de automóviles, existe el deseo de proporcionar materiales amortiguadores acústicos que se puedan aplicar selectivamente, a ser posible durante la obra gruesa de la fabricación de automóviles, de manera automática con ayuda de robots. Los productos elastómeros termoendurecibles, o bien vulcanizables, conocidos por el documento citado anteriormente WO 96/16136 A cumplen el requisito de aplicabilidad en obra gruesa ya en amplios sectores. 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.
- 35 Las composiciones amortiguadoras de caucho de baja viscosidad a base de elastómeros líquidos, por ejemplo, poliisobutileno o poliisopreno líquido, un sistema de vulcanización y fibras, por ejemplo, fibras de nylon, son conocidas por la publicación JP-A-4036371. La publicación JP-A-2002-047467 describe igualmente composiciones de amortiguación de caucho a base de poliisopreno líquido, agentes adherentes y endurecedores.
- 40 La publicación EP-A-658597 divulga composiciones con propiedades aislantes, que contienen 3,4-poliisopreno y mezclas de caucho líquido y/o sólido y/o polvo de polímero finamente distribuido, así como opcionalmente plastificantes, materiales de relleno y otros materiales crudos convencionales.
- 45 La publicación JP-A-06-065423 divulga 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.
- 50 La publicación JP-A-07-292125 divulga agentes de amortiguación acústica que contienen fibras.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de seguir desarrollando tales composiciones de caucho, o bien composiciones de caucho de tal manera que estas presenten una viscosidad suficientemente reducida a temperatura ambiente elevada o, en caso dado, a temperatura elevada sólo ligeramente, que sean aplicables selectivamente en las zonas de una carrocería gruesa de un 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 puede derivarse de las reivindicaciones. Esta consiste principalmente en proporcionar composiciones de amortiguación de caucho inyectables a base de elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y de agentes de vulcanización, que tienen una viscosidad a 20°C de 1000 mPa·s a 100.000 mPa·s, medida según DIN 53019, en cuyo caso la composición contiene

- 10 a) 5-50 % en peso de polieno(s) líquido(s) con un peso molecular por debajo de 20000,
- b) un sistema de vulcanización seleccionado del grupo constituido por
- azufre y uno o varios aceleradores orgánicos y óxidos metálicos,
 - sistemas de vulcanización peroxídicos, o
 - quinonas, dioximas de quinona o dinitrosobenceno, en caso dado en combinación con aceleradores orgánicos
- 15 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, donde la composición contiene 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 divididos,
 - materiales de relleno,
 - materiales de relleno ligeros,
 - pegamentos y/o agentes adhesivos,
 - aceites diluyentes,
 - agentes protectores frente al envejecimiento,
 - agentes auxiliares reológicos o sus mezclas,
- 20
- 25

donde la suma de componentes a) a d) da como resultado 100% en peso.

Como amortiguación eficaz acústicamente o amortiguación de oscilación en el sentido de esta invención, se entenderá en este caso la amortiguación de sonido propagado por cuerpos sólidos; esta ocasiona, de manera conocida, la reducción del "estruendo" de las construcciones de chapa.

30 La evaluación 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 en condiciones de temperatura, por ejemplo, como las que predominan en la construcción de automóviles para el endurecimiento de diversos sistemas de pintura, es decir, en el intervalo entre 130°C y 220°C. El

35 ensayo de oscilación de flexión se lleva a cabo entonces a 200 Hz y diversas temperaturas, para poder evaluar un efecto de amortiguación acústica eficaz de estas composiciones en el "intervalo de temperatura de uso", es decir, entre aproximadamente 0 °C y + 40 °C. En este caso, en el sentido de esta invención, por eficaz acústicamente, serán válidas todas las composiciones endurecibles en caliente (vulcanizables) que presentan una amortiguación extremadamente elevada, es decir, un factor de pérdida de la banda de chapa revestida d (combi) de > 0,1,

40 preferentemente 0,2 o más, en el ensayo de oscilación de flexión según DIN 53440, parte 3

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

45 polibutadienos, en especial los 1,4- y 1,2-polibutadienos, polibutenos, poliisobutilenos, 1,4-poliisoprenos, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, en cuyo caso estos polímeros pueden tener grupos funcionales terminales y/o laterales (distribuidos estadísticamente). Ejemplos de tales grupos funcionales son los grupos hidroxilo, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico o epoxi. El peso molecular de estos cauchos líquidos está típicamente por debajo de 20000, preferentemente entre 900 y 10000. 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

50 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 de 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, policloruro de vinilo, polivinilacetato, así como principalmente poliacetato de vinilo y sus copolímeros.

5 Los materiales de relleno pueden seleccionarse de una pluralidad de materiales, principalmente en este caso se deben citar cretas, carbonatos de calcio naturales molidos o precipitados, carbonatos de calcio-magnesio, silicatos, espato pesado, así como negros de humo. Principalmente también son apropiados materiales de relleno en forma de hojillas como, por ejemplo, vermiculita, mica, talco o filosilicatos similares. En algunas formulaciones, tales materiales de relleno 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 los materiales de relleno haya sido tratada previamente en su superficie; principalmente se ha mostrado conveniente un revestimiento con ácido esteárico en el caso de diferentes carbonatos de calcio, o bien cretas. Adicionalmente a los materiales de relleno "normales", citados con anterioridad, las composiciones según la invención pueden contener los denominadas materiales de relleno ligeras, que se seleccionan del grupo de bolas huecas de vidrio, cenizas volantes (Fillite), bolas huecas de material sintético a base de resinas fenólicas, resinas epóxicas o poliésteres, bolas huecas cerámicas o materiales de relleno ligeros orgánicos 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 materiales de relleno ligeros 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 policloruro de vinilideno o copolímeros de acrilonitrilo; estos últimos son adquiribles en el comercio bajo los nombres "Dualite", o bien "Expancel", de las compañías Pierce & Stevens, o bien Akzo Nobel. La fracción total de materiales de relleno en la formulación puede variar entre 10 y 70% en peso, el intervalo preferente se sitúa entre 25 y 60% en peso.

25 Como agente adherente y/o agente adhesivo se pueden emplear resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcina o sus derivados, ácido abiético, o bien ésteres de ácido abiético, 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/composición 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 0,1 y 10% en peso.

35 Las composiciones según la invención están preferentemente exentas de plastificantes, principalmente 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 y poliisobutilenos, de bajo peso molecular, o mediante el empleo de cauchos líquidos de bajo peso molecular. Si se emplean aceites diluyentes, se aplican cantidades en el intervalo entre 5 y 20%.

40 Los endurecedores, o bien agentes de vulcanizados, aceleradores o catalizadores apropiados, dependen de los grupos reactivos y/o funcionales de los polímeros seleccionados. Para la reacción de endurecimiento a través de dobles enlaces olefínicos (vulcanización) de cauchos líquidos y/o sólidos son adecuados: sistemas de vulcanización por radicales, principalmente a base de peróxidos orgánicos o inorgánicos, sistemas de vulcanización a base de azufre, principalmente en combinación con aceleradores de vulcanización orgánicos y, en dado caso, compuestos de zinc, aunque también son adecuados sistemas de vulcanización a base de quinonas, dioximas o dinitrosobenceno.

45 Son particularmente preferentes los sistemas de vulcanización a base de azufre pulverulento, particularmente en combinación con aceleradores de vulcanización como, por ejemplo, mercaptobenzotiazol, ditiocarbamatos, sulfenamidas, disulfuros como, por ejemplo, disulfuro de dibenzotiazol y/o disulfuros de tiuram, aceleradores de aldehído-amina, guanidinas y óxidos metálicos como, por ejemplo, óxido de cinc. Adicionalmente, en la formulación pueden estar presentes agentes auxiliares de vulcanización de caucho típicos como, por ejemplo, ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico). 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 vulcanización puede variar entre un 0 y aproximadamente un 10% en peso. El contenido en óxidos metálicos también se sitúa en el intervalo entre 0 y 10% en peso.

Como sistemas de vulcanización exentos de azufre son apropiados principalmente sistemas de vulcanización a base de p-benzoquinondioxima, en cuyo caso estas composiciones pueden contener adicionalmente los aceleradores de vulcanización 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 0,1 a 5% en peso.

5 Aunque la reología de las composiciones según la invención se puede llevar al intervalo deseado normalmente mediante la selección de materiales de relleno 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 0,1 y 7%. Además, se pueden emplear otros agentes auxiliares y aditivos convencionales en las composiciones según la invención.

10 La eficacia de la amortiguación acústica de la composición según la invención puede adaptarse a las necesidades específicas de aplicación en relación a la posición del máximo del factor de pérdida, así como del intervalo de temperatura, en el que se causa una amortiguación acústica extremadamente elevada. Los factores de influencia principal son en este caso el sistema de vulcanización (contenido de azufre, contenido de acelerador de vulcanización), y contenido y reactividad de cauchos, en especial de cauchos líquidos. Como ya se ha indicado, una
15 adición de polvos de polímero termoplástico, apropiados, puede influir positivamente tanto en el máximo, como también en el intervalo de temperaturas de la amortiguación acústica eficaz.

Si bien el control único de intervalos de temperatura del máximo del factor de amortiguación acústica a través de la densidad de reticulación del sistema de caucho, como propone, por ejemplo, la publicación EP 793697 (publicación WO 96/16136), es una vía para la optimización del efecto de amortiguación acústica, no obstante no siempre se puede realizar plenamente, ya que con una densidad de reticulación elevada del material vulcanizado generalmente
20 va asociada una fragilidad más elevada del revestimiento. Incluso, si bien un aumento de los pesos de capa específicos sin un aumento de la densidad de reticulación ocasiona una mejora de las propiedades amortiguadoras de vibración, no obstante, en este caso también se aumenta el peso del automóvil.

Las composiciones amortiguadoras de caucho según la invención contienen además materiales de relleno fibrosos a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de
25 poliéster, que refuerzan la estructura, en cuyo caso estas fibras son preferentemente fibras cortas en forma de fibras en pulpa o fibras apiladas. En este caso, de modo particularmente preferido, las fibras deben de presentar una longitud de fibra media entre 100 μm y 250 μm , y un diámetro de 5 a 20 μm . Las fibras más largas no deben de sobrepasar en este caso 1000 μm a 2000 μm . En este caso son particularmente preferidas fibras de vidrio, fibras de poliamida del tipo de fibras de aramida, o también fibras de poliéster. El contenido de fibras en la composición
30 asciende a 0,5 hasta 10% en peso.

Hasta un cierto grado, también la selección del tipo y cantidad de materiales de relleno restantes puede influir sobre las propiedades acústicas; aquí se ha mostrado que especialmente materiales de relleno en forma de plaquetas, como por ejemplo mica, tienen una influencia ventajosa sobre el factor de pérdida. Adicionalmente se puede influir
35 sobre el factor de pérdida mediante el grosor del revestimiento. Los materiales espumados ocasionan de manera conocida un factor de pérdida más elevado, aunque esto no sea aplicable en aquellos casos en los que se exige una alta resistencia al cizallamiento por tracción para el pegamento, o una alta capacidad de carga mecánica 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
40 condiciones de endurecimiento para las composiciones de pegamento/composición para juntas, o bien para revestimiento, según esta invención se pueden adaptar a la aplicación específica. Como se menciona al inicio, un campo de aplicación preferente es la construcción gruesa en la industria automovilística, de modo que el endurecimiento de las composiciones tendrá lugar en un intervalo de temperaturas entre 80 °C y 240 °C en 10 a 35 minutos, preferentemente se emplearan temperaturas entre 160 y 200 °C en la construcción gruesa. 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 los pegamentos; es decir que no requieren gelificación previa como los plastisoles para ser resistentes en los diversos baños de lavado y fosfatación de la construcción gruesa.
45

Frente a la mayor parte de composiciones 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 proporcionar composiciones de amortiguación de caucho de baja viscosidad, aplicables a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada, que se pueden emplear en la construcción gruesa de la industria automovilística. Debido a su baja viscosidad, estas composiciones se pueden aplicar con dispositivos de bombeo, dosificación, inyección o extrusión
50 convencionales para materiales de baja viscosidad, pastosos. En este caso, los campos de aplicación particularmente preferidos son revestimientos internos de la zona por debajo del suelo. Las composiciones 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 "Swirlsray", u otros procedimientos de pulverizado de uso común como, por ejemplo, el "procedimiento Flat-Stream".
55

Las composiciones de amortiguación de caucho según la invención tienen en este caso una viscosidad a 20°C de 1000 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.

- 5 Ya que las composiciones de amortiguación de caucho según la invención pueden prepararse de modo reproducible en un intervalo de baja viscosidad y, por consiguiente, son adecuadas para aplicaciones comunes de inyección, o bien pulverización, estas composiciones se pueden aplicar también de modo particularmente selectivo en los puntos donde provocan 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 publicación WO 02/12025. Las composiciones según la invención con el contenido de materiales de relleno fibrosos que refuerzan la estructura son elaborables con instalaciones de aplicación completamente automáticas; estas también incluyen principalmente la elaboración mediante toberas ranuradas según el denominado "procedimiento Flat-Stream".

- 10 Las composiciones según la invención se pueden obtener de modo conocido *per se* en equipos 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 equipos de mezcla similares que son conocidos por el especialista.

Las composiciones de amortiguación de caucho particularmente preferidas según la invención contienen los siguientes componentes:

- | | | |
|----|--------------|---|
| | 0 - 10,0 % | de óxido de zinc, |
| 20 | 0 - 10,0 % | de óxido de calcio, |
| | 0 - 2,0 % | de 4-metilfenol, producto de reacción con dicitlopentadieno e isobutileno, |
| | 5,0 - 30,0 % | de carbonato de calcio, recubierto con estearato, |
| | 5,0 - 50,0 % | de carbonato de calcio precipitado, |
| | 0,5 - 10,0 % | de azufre, |
| 25 | 0,5 - 25,0 % | de grafito, |
| | 0 - 2,0 % | de negro de humo, |
| | 0 - 2,0 % | de dibenciltiocarbamato de zinc, |
| | 0 - 4,0 % | de MBTS (disulfuro de 2,2'-dibenzotiacilo), |
| | 0 - 10,0 % | de bolas huecas de vidrio, |
| 30 | 0,5 - 10,0 % | de acetiltri-2-etilhexil-citrato, |
| | 0,5 - 10,0 % | de fibras de vidrio (longitud media de fibra de 100 - 250 µm, fibras más largas de 1000 - 2000 µm), |
| | 5,0 - 40,0 % | de polibutadieno, peso molecular aproximado de 1000 aproximadamente 40 -50% de vinilo, |
| | 2,0 - 10,0% | de polibutadieno con grupos activos de carboxilo, peso molecular aproximado 1700, |

donde la suma de todos los componentes da como resultado 100%.

- 35 En los siguientes ejemplos de ejecución se explicará más detalladamente la invención, donde la selección de ejemplos no representa una limitación del alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

- 40 En una amasadora de laboratorio evacuable se mezclaron las composiciones descritas a continuación según ejemplo 1 y 2, al vacío hasta que fueron homogéneas. Si no se indica lo contrario, todas las partes en los ejemplos son partes en peso.

Propiedades de amortiguación acústica

5 Bandas de acero para muelles de 1 mm de grosor de dimensiones 240 mm x 10 mm se revistieron en una sección 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 que el peso del revestimiento con el pegamento/composición para juntas aislante acústicamente ascendía a 50% del peso de chapa.

Ejemplo 1:

	2,49 %	de óxido de zinc
10	4,20 %	de óxido de calcio
	0,50 %	de 4-metilfenol, producto de reacción con dicitropentadieno e isobutileno
	15,30 %	de carbonato de calcio, recubierto con estearato
	15,41%	de carbonato de calcio precipitado
	3,50 %	de azufre
15	17,50 %	de grafito
	0,50 %	de negro de humo
	0,60 %	de dibencilditiocarbamato de zinc
	4,00 %	de bolas huecas de vidrio
	4,00 %	de aceite blanco industrial
20	4,00 %	de fibras de vidrio (longitud media de fibra de 100 - 250 µm y fibra más larga de 1000 - 2000 µm)
	22,00 %	de polibutadieno, peso molecular aproximado 1000 aproximadamente 40-50 % de vinilo
	6,00 %	de polibutadieno con grupos activos de carboxilo, peso molecular aproximado 1700

Ejemplo 2:

	2,49%	de óxido de zinc
25	4,20 %	de óxido de calcio
	0,50 %	de 4-metilfenol, producto de reacción con dicitropentadieno e isobutileno
	12,80 %	de carbonato de calcio, recubierto con estearato
	19,21 %	de carbonato de calcio precipitado
	4,20 %	de azufre
30	15,00 %	de grafito
	0,50 %	de negro de humo
	0,60 %	de dibencilditiocarbamato de zinc
	0,50 %	de MBTS (disulfuro de 2,2'-dibenzotiacilo)
	4,00 %	de bolas huecas de vidrio
35	4,00 %	de acetiltri-2-etilhexil-citratos

ES 2 317 322 T5

- 4,00 % de fibras de vidrio (longitud media de fibras de 100 - 250 μm y fibra más larga de 1000 -2000 μm)
- 22,00 % de polibutadieno, peso molecular aproximado 1000, aproximadamente 40 -50 % de vinilo
- 6,00 % de polibutadieno con grupos activos carboxilo, peso molecular aproximado 1700

5 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 composiciones 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 de un intervalo de temperatura muy ancho, de aproximadamente 0°C a aproximadamente 45°C. Esto es una clara mejora frente a las composiciones de caucho del estado de la técnica conocidas hasta la fecha, así como otros revestimientos de amortiguación acústicos.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de amortiguación de caucho inyectable a base de elastómeros que contienen enlaces dobles y agentes de vulcanización, naturales y/o sintéticos, que tiene una viscosidad a 20 °C de 1000 mPa·s a 100.000 mPa·s, medida según norma DIN 53019, caracterizada porque la composición contiene
- 5 a) 5-50 % en peso de polieno(s) líquido(s) con un peso molecular por debajo de 20000,
- b) un sistema de vulcanización seleccionado del grupo constituido por
- azufre y uno o varios aceleradores orgánicos y óxidos metálicos,
 - sistemas peroxídicos de vulcanización o
 - quinonas, dioximas de quinona o dinitrosobenceno, en caso dado en combinación con aceleradores orgánicos y/u
- 10 óxidos metálicos
- c) fibras cortas con una longitud media de fibra de 50 µm a 500 µm, de preferencia 100 µm a 250 µm, en cuyo caso la composición contiene 0,5 a 15 % en peso de fibras cortas,
- d) en caso dado, otros aditivos seleccionados del grupo formado por
- polímeros termoplásticos en forma de polvos finamente divididos,
 - materiales de relleno,
 - materiales de relleno ligeros,
 - pegamentos y/o agentes adhesivos,
 - aceites diluyentes,
 - agentes protectores frente al envejecimiento,
 - agentes auxiliares reológico dos o sus mezclas,
- 15
- 20 en cuyo caso la suma de los componentes a) a d) da como resultado 100% en peso.
2. Composición de amortiguación de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un polieno líquido se selecciona del grupo constituido por 1,2-polibutadieno, 1,4-polibutadieno, poliisopreno, polibuteno, poliisobutileno, copolímeros del butadieno y/o isopreno con estireno y/o acrilonitrilo, copolímeros de acrilatos con dienos, en cuyo caso el peso molecular del polieno líquido se encuentra en el intervalo de 900 a 10000.
- 25
3. Composición de amortiguación de caucho según la reivindicación 2, caracterizada porque al menos un polieno líquido contiene, en calidad de grupos funcionales, adicionalmente grupos carboxilo terminales y/o aleatoriamente distribuidos, grupos de anhídrido de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos mercapto o grupos de epóxido.
- 30
4. Composición de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque adicionalmente contiene un polímero termoplástico con una temperatura de transición vítrea entre 5 °C y 50°C.
5. Composición de amortiguación de caucho según la reivindicación 4, caracterizada porque el polímero termoplástico contiene, en calidad de grupos funcionales, enlaces dobles olefínicos, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos epóxido, grupos amino y/o grupos mercapto.
- 35
6. Composición de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque las fibras cortas se seleccionan de fibras de poliéster, fibras de polipropileno, fibras de poliamida, fibras de carbono, fibras de vidrio o su combinación.
7. Composición de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones anteriores caracterizada por una viscosidad de 1000 mPas a 100.000 mPa·s, medida según la norma DIN 53019 a 20°C.
- 40
8. Composición de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición contiene 0,5 a 5 % en peso de fibras cortas.
9. Fabricación de la composición de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones anteriores mezclando los componentes con alto cizallamiento.
- 45
10. Uso de la composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores como pegamento mono- o bicomponente aislante acústicamente, composición para juntas o composición de revestimiento.
11. Procedimiento para la unión de piezas metálicas y/o aislamiento de juntas entre piezas metálicas, caracterizada porque

-por lo menos una superficie de una pieza es revestida con la composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 8,

- se ensamblan las piezas que han de unirse,

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

12. Procedimiento para revestir piezas de construcción mediante inyección de composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre la superficie de la pieza y calentando la pieza revestida para endurecer la composición.

10 13. Procedimiento para revestir piezas de construcción, caracterizado porque una composición de amortiguación de caucho según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 se inyecta sobre el sustrato mediante un proceso de Airless, Air-assisted, Airmix o un proceso Flat-Stream.