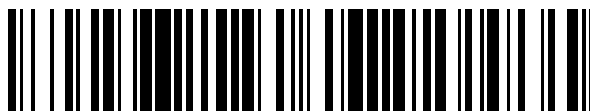


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 645**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C09D 153/02 (2006.01)

G10K 11/168 (2006.01)

B60R 21/04 (2006.01)

E04C 2/284 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06806075 .5**

96 Fecha de presentación: **06.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1940927**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **MATERIAL EXPANSIBLE DE ALTA AMORTIGUACIÓN.**

30 Prioridad:
06.10.2005 EP 05292082

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.02.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE y
PEUGEOT CITROËN AUTOMOBILES S.A.**

72 Inventor/es:
**WOJTOWICKI, Jean-Luc;
TAHRI, Laurent y
GERMES, Sylvain**

74 Agente: **Veiga Serrano, Mikel**

ES 2 374 645 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material expansible de alta amortiguación

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un material térmicamente expansible útil para fines adhesivos, de sellado y de recubrimiento que, cuando se expande, es particularmente eficaz para reducir la transferencia de vibraciones generadas por un generador de vibraciones.

10

Estado de la técnica

En un vehículo, la transferencia de vibraciones generadas por un generador de fuerza dinámico, tal como un motor, una bomba o una caja de cambios, mediante elementos estructurales a una superficie de emisión tal como un panel, conduce a la emisión de ruido propagado por estructuras.

15

Se han sugerido diferentes soluciones con el fin de al menos reducir tal ruido propagado por estructuras. En la construcción de vehículos, se han propuesto medidas pasivas tales como recurrir a esterillas de amortiguación o amortiguadores de la vibración. Tales esterillas de amortiguación se aplican con frecuencia sobre paneles vibrantes, por ejemplo, en las puertas o en el suelo de un vehículo. El grado de reducción de ruido de estos métodos es con frecuencia insatisfactorio.

20

En los procedimientos convencionales, se extruyen mezclas de alquitrán o asfalto y cargas con un alto peso específico para dar láminas, a partir de las cuales se perforan o cortan formas apropiadas. Estas láminas se unen entonces a las piezas de lámina metálica apropiadas y algunas veces también deben adaptarse a la forma de la lámina mediante calentamiento. Aunque estas láminas de alquitrán todavía se usan con frecuencia debido a su bajo coste de material, son muy frágiles y tienden a desprenderse de la lámina metálica, particularmente a bajas temperaturas. Además, la incorporación de aditivos que se ha propuesto con frecuencia sólo da como resultado una ligera mejora que no es suficiente para muchas aplicaciones. Además, es completamente imposible aplicar las piezas de alquitrán preformadas a las piezas de lámina metálica de forma compleja o casi inaccesibles de máquinas o vehículos, por ejemplo, las superficies interiores de las cavidades de puertas de vehículos a motor. Además, existe la desventaja adicional de que en muchos casos se requieren varias piezas perforadas para un único vehículo o aparato y por tanto se requiere un almacenamiento costoso.

25

30

Por tanto, no han faltado los intentos de eliminar las desventajas de láminas de alquitrán usando otros sistemas poliméricos. Por ejemplo, se desarrollaron dispersiones poliméricas acuosas de poli(acetato de vinilo) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo que contenían cargas que podían pulverizarse sobre las piezas de lámina metálica con el espesor de recubrimiento necesario. Sin embargo, estos sistemas tienen desventajas para su uso industrial cuando hay altas tasas de producción debido a que el agua no puede eliminarse de manera suficientemente rápida del recubrimiento que se pulveriza, particularmente cuando este recubrimiento es bastante espeso.

35

40

Las propiedades de amortiguación del sonido de recubrimientos de polímero son las mejores en el intervalo de la temperatura de transición vítrea del sistema polimérico, porque debido a la viscoelasticidad del polímero en este intervalo de temperatura la energía mecánica del proceso de vibración se convierte en calor mediante fenómenos de flujo molecular. Los materiales de recubrimiento por pulverización convencionales basados en plastisoles de PVC, que, por ejemplo, se usan ampliamente como recubrimientos de los bajos en la construcción de vehículos a motor, no tienen ningún efecto de amortiguación del sonido apreciable en el intervalo de temperatura de aplicación de -20 a +60°C porque el valor máximo de la transición vítrea es aproximadamente de -20°C a -50°C, dependiendo de la proporción de plastificante. Por tanto, se realizaron intentos de modificar estos plastisoles de PVC convencionales de modo que tuvieran mejores propiedades de amortiguación del sonido en el intervalo de temperatura de aplicación de -20°C a +60°C. Se conocen recubrimientos a partir de la solicitud de patente publicada alemana 3514753 que contienen múltiples compuestos insaturados, por ejemplo, di o triacrilatos, agentes de reticulación de peróxido y cargas inorgánicas, en plastisoles de PVC convencionales. Sin embargo, en el estado endurecido, estos plastisoles son duros como el vidrio y frágiles, y por tanto no son realmente adecuados para su uso en la construcción de automóviles porque no tienen suficiente flexibilidad, particularmente a bajas temperaturas. Aparte de esto, estas formulaciones tienen un factor de pérdida muy bajo $\tan\delta$ y por tanto el efecto de amortiguación del sonido no es muy marcado.

45

50

55

En la solicitud de patente publicada alemana 3444863 se describen composiciones que contienen PVC o copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, opcionalmente homopolímeros o copolímeros de metacrilato de metilo, una mezcla plastificante y cargas inertes. La mezcla plastificante comprende plastificantes que son compatibles con los polímeros de metacrilato de metilo y plastificantes para los polímeros de cloruro de vinilo que son incompatibles con los polímeros de metacrilato de metilo que pueden estar presentes. Los plastisoles así obtenidos han mejorado las propiedades de amortiguación del sonido en comparación con plastisoles de PVC convencionales. Sin embargo, particularmente a temperaturas por encima de aproximadamente 30°C, el efecto de amortiguación del sonido vuelve a disminuir. Si se intenta desplazar el intervalo del factor de pérdida máximo $\tan\delta$ a

60

65

5 temperaturas superiores variando las cantidades relativas de los componentes individuales, la flexibilidad en frío del recubrimiento disminuye muy intensamente. Sin embargo, una flexibilidad en frío reducida es precisamente lo que resulta desventajoso en la construcción de vehículos. Además, el factor de pérdida disminuye muy intensamente a temperaturas inferiores con estas formulaciones. Por tanto, estas composiciones de plastisol sólo tienen un factor de pérdida suficientemente alto en un intervalo de temperatura muy estrecho.

Los documentos US-A-6458863 y US-A-400386070 dan a conocer composiciones espumadas basadas en caucho de estireno-isopreno-estireno, etileno-acetato de vinilo y azodicarbonamida.

10 El documento JP - A - 2/57340 da a conocer un material laminado expansible para llenar espacio y amortiguar vibraciones en vehículos de caucho de estireno-isopreno-estireno, etileno-acetato de vinilo, agente de reticulación, agente espumante y carga.

15 El documento JP-A-2004/331707 da a conocer material expansible de caucho de estireno-isopreno-estireno, LDPE, poliisobutileno y polibutadieno.

El documento US - A - 5373027 da a conocer un sellante expansible de combinaciones de ionómero y caucho de estireno-butadieno.

20 El documento EP-A-1642930 da a conocer espuma reticulada de estireno-butadieno-estireno, EMA, azodicarbonamida, trialilisocianurato, peróxido y estabilizante.

25 Además, se han desarrollado medidas activas para reducir el ruido propagado por estructuras. Estas medidas emplean habitualmente sensores, procesamiento de señales, accionadores y fuentes de alimentación para contrarrestar o aumentar eficazmente la disipación de la vibración produciendo tensiones o fuerzas correspondientes.

30 Aunque las medidas de control activo han mostrado reducir eficazmente el ruido propagado por estructuras, requieren equipo técnico sofisticado, especialmente con respecto al procesamiento de señales y los sensores. Esto no sólo aumenta los costes, sino que también conduce a un aumento del riesgo de avería.

Por tanto, existe la necesidad de medios económicos para reducir eficazmente el ruido propagado por estructuras en un sistema, especialmente en un vehículo.

35 Por tanto un objeto de la presente invención es superar los inconvenientes de la técnica anterior.

Objeto de la invención

40 La presente invención proporciona un material expansible que comprende:

45 a). desde el 35 hasta el 55% en peso de al menos un elastómero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos termoplásticos, copolímeros de bloque de estireno/butadieno, copolímeros de bloque de estireno/butadieno hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno/isopreno, y copolímeros de bloque de estireno/isopreno hidrogenados;

50 b). desde el 20 hasta el 35% en peso de al menos un termoplástico no elastomérico seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno/acetato de vinilo y copolímeros de etileno/acrilato de metilo;

55 c). desde el 0,05 hasta el 1% en peso de al menos un estabilizante o antioxidante;

d). al menos un agente de expansión químico latente en una cantidad eficaz para provocar que el material expansible se expanda al menos el 100% en volumen cuando se calienta a una temperatura de 150°C durante al menos 20 minutos;

60 e). desde el 0,5 hasta el 4% en peso de al menos un peróxido; y

f). desde el 0,5 hasta el 2% en peso de al menos un monómero u oligómero olefinicamente insaturado;

65 conteniendo dicho material térmicamente expansible menos del 10% en peso de carga; y

cuando se expande tiene un módulo de Young de almacenamiento E' de entre 0,1 MPa y 1000 MPa y un factor de pérdida superior a 0,3 a una temperatura de entre -10 y +40°C en el intervalo de frecuencia de 0 a 500 Hz, determinándose estos valores mediante análisis mecánico dinámico, el material expansible es útil en la fabricación de barreras de disipación frente a ondas vibratorias tal como se describe en la solicitud de patente europea no publicada n.º 05292082.4, presentada el 6 de octubre de 2005. Tales barreras comprenden un soporte que tiene una superficie interior y una superficie exterior, teniendo el soporte una sección poligonal, especialmente rectangular,

opcionalmente en forma de U y que comprende en su superficie exterior un recubrimiento del material expansible mencionado anteriormente.

Descripción detallada de determinadas realizaciones de la invención

Se ha descubierto que los materiales expansibles que cuando se expanden cumplen determinados requisitos con respecto al módulo de Young de almacenamiento (E'), factor de pérdida y preferiblemente también el módulo de cizalla de almacenamiento (G') a una temperatura de entre -10 y $+40^\circ\text{C}$ en el intervalo de frecuencia de 0 a 500 Hz son notable e inesperadamente eficaces en controlar vibraciones propagadas por estructuras.

El módulo de Young de almacenamiento (E') se define como la razón de tensión de tracción frente a deformación por tracción por debajo del límite de proporcionalidad de un material. El módulo de cizalla de almacenamiento G' se define como la razón de tensión de cizalla frente a deformación por cizalla dentro del límite de proporcionalidad y se considera una medida de la energía almacenada elásticamente en un material. El factor de pérdida (también denominado algunas veces amortiguación intrínseca estructural o tan delta) es la razón del módulo de pérdida de Young E'' con respecto al módulo de Young de almacenamiento E' para la amortiguación en tensión-compresión. Para la amortiguación en cizalla, el factor de pérdida es la razón del módulo de pérdida de cizalla G'' con respecto al módulo de cizalla de almacenamiento G' . Estos valores pueden determinarse fácilmente mediante análisis mecánico dinámico (DMA) de un material, que en el contexto de esta invención es el material térmicamente expansible tras la expansión. Tal como se conoce bien en la técnica, el análisis mecánico dinámico puede realizarse o bien mediante un método indirecto en el que se caracteriza el material sobre un soporte (prueba del haz de Oberst) o mediante un método directo en el que la muestra sometida a prueba se fabrica únicamente del material que va a caracterizarse (viscoanalizador).

El material térmicamente expansible es un material que se espumará y expandirá tras calentarse pero que es normalmente sólido (y de manera preferible dimensionalmente estable) a temperatura ambiente (por ejemplo, 15 - 30°C). En algunas realizaciones, el material expansible estará seco y no será pegajoso, pero en otras realizaciones será pegajoso. El material térmicamente expansible se formula preferiblemente de tal manera que puede conformarse o moldearse (por ejemplo, mediante moldeo por inyección o extrusión) para dar la forma deseada para su uso, llevándose a cabo tal conformación o moldeo a una temperatura por encima de la temperatura ambiente que es suficiente para ablandar o fundir el material expansible de manera que puede procesarse fácilmente pero por debajo de la temperatura a la que se induce la expansión del material expansible. El enfriamiento del material expansible conformado o moldeado hasta temperatura ambiente proporciona un sólido que tiene la forma o conformación deseada. Tras la activación, es decir, tras someterse a una temperatura de entre aproximadamente 130°C y 240°C (dependiendo de la formulación exacta de material expansible que se usa), el material expansible se expandirá normalmente hasta al menos aproximadamente el 100% o al menos aproximadamente el 150% o alternativamente al menos aproximadamente el 200% de su volumen original. Pueden seleccionarse tasas de expansión incluso superiores (por ejemplo, al menos aproximadamente el 1000%) cuando se requiere para el uso final deseado. Cuando se usa en un cuerpo de automóvil, por ejemplo, el material expansible tiene normalmente una temperatura de activación inferior a la temperatura a la que se cuece la capa de preparación o pintura sobre el cuerpo del vehículo durante la fabricación.

En una realización especialmente ventajosa, el material térmicamente expansible comprende:

- desde el 35 hasta el 55% en peso, de al menos un elastómero termoplástico seleccionado de un copolímero de bloque de estireno/butadieno o estireno/isopreno o un derivado al menos parcialmente hidrogenado del mismo;
- desde el 20 hasta el 35% en peso de al menos un termoplástico no elastomérico seleccionado de un copolímero de etileno/acetato de vinilo o etileno/acrilato de metilo;
- desde el 0,05 hasta el 1% en peso de al menos un estabilizante o antioxidante;
- al menos un agente de expansión, en una cantidad eficaz para provocar que el material expansible se expanda al menos el 100% en volumen cuando se calienta a una temperatura de 150°C durante al menos 20 minutos;
- desde el 0,5 hasta el 4% en peso de uno o más peróxidos, desde el 0,5 hasta el 2% en peso de al menos un monómero u oligómero olefínicamente insaturado, y opcionalmente
- hasta el 10% en peso (por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso) de al menos una resina fijadora;
- hasta el 5% en peso (por ejemplo, del 0,1 al 5% en peso) de al menos un plastificante;
- hasta el 10% en peso (por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso) de al menos una cera;
- hasta el 3% en peso (por ejemplo, del 0,05 al 3% en peso) de al menos un activador para el agente de expansión;

así como opcionalmente al menos un filtro en una cantidad de carga de menos del 10% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso, expresándose los porcentajes como porcentajes en peso del peso total del material térmicamente expansible.

5 De manera general, será deseable usar un elastómero termoplástico que tiene un punto de reblandecimiento no superior a la temperatura a la que comienza a activarse el agente de expansión, preferiblemente al menos aproximadamente 30°C inferior a la temperatura a la que se expandirá el material expansible cuando tenga que expandirse. El elastómero termoplástico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en poliuretanos termoplásticos (TPU) y copolímeros de bloque (incluyendo copolímeros de bloque lineales así como radiales) de los tipos A-B, A-B-A, A-(B-A)_{n-2}-B, A-(B-A)_{n-1} y (A-B)_n-Y, en los que A es un bloque de polivinilo aromático (“duro”) y el bloque B representa un bloque de tipo caucho (“blando”) de polibutadieno, poliisopreno o similar, que puede estar parcial o completamente hidrogenado, Y es un compuesto polifuncional y n es un número entero de al menos 3. Los bloques pueden estar escalonados o en gradiente en cuanto al carácter o consistir totalmente en un tipo de monómero polimerizado.

10 La hidrogenación del bloque (B) elimina dobles enlaces originalmente presentes y aumenta la estabilidad térmica del copolímero de bloque. Tales copolímeros pueden preferirse en determinadas realizaciones de la presente invención.

20 Copolímeros de bloque adecuados incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de SBS (estireno/butadieno/estireno), copolímeros de SIS (estireno/isopreno/estireno), copolímeros de SEPS (estireno/etileno/propileno/estireno), copolímeros de SEEPS (estireno/etileno/etileno/propileno/estireno) o SEBS (estireno/etileno/butadieno/estireno).

25 Copolímeros de bloque especialmente adecuados incluyen copolímeros de tribloque de estireno/isopreno/estireno, así como derivados total o parcialmente hidrogenados de los mismos, en los que el bloque de poliisopreno contiene una proporción relativamente alta de restos de monómero derivados de isopreno que tiene una configuración 1,2 y/o 3,4. Preferiblemente, al menos aproximadamente el 50% de los restos de monómero de isopreno polimerizados tienen configuraciones 1,2 y/o 3,4, teniendo el resto de los restos de isopreno una configuración 1,4. Tales copolímeros de bloque están disponible de Kuraray Co., Ltd. con la marca comercial HYBRAR y también pueden prepararse usando los métodos descritos en la patente estadounidense n.º 4.987.194.

30 En determinadas realizaciones preferidas de la invención los bloques “duros” representan desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 30 por ciento en peso del copolímero de bloque y los bloques “blandos” representan desde aproximadamente el 70 hasta aproximadamente el 85 por ciento en peso del copolímero de bloque. La temperatura de transición vítrea de los bloques “blandos” es preferiblemente de desde aproximadamente -35°C hasta aproximadamente 10°C mientras que la temperatura de transición vítrea de los bloques “duros” es preferiblemente de desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 110°C. El índice de flujo de fusión del copolímero de bloque es preferiblemente de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 6 (según se mide mediante la norma ASTM D1238, 190°C, 2,16 Kg). Normalmente, el copolímero de bloque tendrá un peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 30.000 hasta aproximadamente 300.000.

35 Ejemplos de poliuretanos termoplásticos (TPU) adecuados son los preparados según procedimientos convencionales haciendo reaccionar diisocianatos con composiciones que tienen al menos dos grupos reactivos con isocianato por molécula, preferiblemente alcoholes difuncionales. Diisocianatos orgánicos adecuados para usarse incluyen, por ejemplo, diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, heterocíclicos y aromáticos.

40 Ejemplos específicos de diisocianatos incluyen diisocianatos alifáticos tales como, por ejemplo, hexametileno-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos tales como, por ejemplo, isoforona-diisocianato, 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y -2,6-ciclohexano-diisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4, 4'-, 2, 4'- y 2,2'-dicrolohexilmetano-diisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros; y diisocianatos aromáticos tales como, por ejemplo, 2,4-toluileno-diisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-toluileno-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 2,4'-difenilmetano-diisocianato y 2,2'-difenilmetano-diisocianato, mezclas de 2,4'-difenilmetano-diisocianato y 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianatos y/o 2,4'-difenilmetano-diisocianatos líquidos modificados con uretano, 4,4'-diisocianato-1,2-difenil-etano y 1,5-naftileno-diisocianato. Se usan preferiblemente mezclas de isómeros de difenilmetano-diisocianato con un contenido en 4,4'-difenilmetano-diisocianato superior al 96% en peso, y se usan en particular 4,4'-difenilmetano-diisocianato y 1,5-naftileno-diisocianato. Los diisocianatos mencionados anteriormente pueden usarse individualmente o en forma de mezclas entre sí.

45 Los compuestos reactivos con los grupos isocianato incluyen, pero no se limitan a, compuestos polihidroxiolo tales como poliéster-poliol, poliéter-poliol o policarbonato-poliol o poliol que pueden contener nitrógeno, fósforo, azufre y/o átomos de silicio, o mezclas de los mismos. Preferiblemente se emplean como poliol poliol terminados en hidroxilo lineales que tienen en promedio desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula, preferiblemente desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,2 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula, y que tienen un peso molecular promedio en número de 400 a 20.000 g/mol. Estos poliols lineales con frecuencia contienen pequeñas cantidades

de compuestos no lineales como resultado de su producción. Por tanto, también se denominan con frecuencia "polioles sustancialmente lineales".

5 Los compuestos polihidroxiolo con dos o tres grupos hidroxilo por molécula en el intervalo de peso molecular promedio en número de 400 a 20.000, preferiblemente en el intervalo de 1000 a 6000, que son líquidos a temperatura ambiente, sólidos vítreos/amorfos o cristalinos, son preferiblemente adecuados como polioles. Ejemplos son polipropilenglicoles di y/o trifuncionales; también pueden usarse copolímeros al azar y/o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Otro grupo de poliéteres que pueden usarse preferiblemente incluye los
10 politetrametilenglicoles (poli(oxitetrametilen)glicol, poli-THF), que se producen, por ejemplo, mediante la polimerización ácida de tetrahidrofurano, encontrándose el intervalo de peso molecular promedio en número de estos politetrametilenglicoles normalmente entre 600 y 6000, preferiblemente en el intervalo de 800 a 5000.

15 Los poliésteres líquidos, amorfos vítreos o cristalinos que pueden producirse mediante condensación de ácidos di o tricarbónicos, tales como, por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido graso dimerizado o mezclas de los mismos con dioles o trioles de bajo peso molecular, tales como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcoholes grasos dimerizados, glicerina, trimetilolpropano o mezclas de los mismos, también son útiles como polioles.

20 Otro grupo de polioles para usarse para preparar los TPU son poliésteres basados en ϵ -caprolactona, también conocidos como "policaprolactonas".

25 Sin embargo, también pueden usarse poliéster-polioles de origen oleoquímico. Estos poliéster-polioles pueden producirse, por ejemplo, mediante la apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene ácido graso al menos parcialmente insaturado olefinicamente con uno o más alcoholes con de 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar polioles de éster alquílico con de 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo. Otros polioles adecuados son policarbonato-polioles y dioles dimerizados (Henkel), así como aceite de ricino y sus derivados. Los polibutadienos hidroxifuncionales, tal como
30 pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial "Poly-bd", pueden usarse como polioles para preparar los TPU que van a usarse según la invención.

35 Preferiblemente, se usan combinaciones de poliéter-polioles y poliéster-polioles amorfos vítreos o cristalinos para preparar los TPU.

Preferiblemente, los polioles tienen una funcionalidad promedio frente a isocianato de desde aproximadamente 1,8 hasta 2,3, preferiblemente de 1,9 a 2,2, particularmente de aproximadamente 2,0.

40 Los poliuretanos termoplásticos también pueden prepararse usando adicionalmente compuestos extendedores de cadena tales como polioles de bajo peso molecular tales como etilenglicol, propilenglicol o butadienglicol o diaminas de bajo peso molecular tales como 1,2-diaminoetileno, 1,3-diaminopropileno o 1,4-diaminobutano o 1,6-diaminohexano.

45 En realizaciones preferidas, los dominios blandos del poliuretano termoplástico se seleccionan del grupo que consiste en poli(adipato de etileno), poli(adipato de 1,4-buteno), poli(adipato de etileno-1,4-buteno), poli(adipato de hexametileno-2,2-dimetilpropileno), policaprolactona, poli(adipato de dietilenglicol), poli(carbonato de 1,6-hexanodiol) y polioxitetrametileno.

50 Otros elastómeros termoplásticos adecuados para su uso en la presente invención incluyen otros tipos de copolímeros de bloque que contienen tanto segmentos duros como segmentos blandos tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque de poliestireno/polidimetilsiloxano, copolímeros de bloque de polisulfona/polidimetilsiloxano, copolímeros de bloque de poliéster/poliéter (por ejemplo, copolímeros tales como los sintetizados a partir de tereftalato de dimetilo, poli(éter de tetrametileno)glicol, y tetrametilenglicol), copolímeros de bloque de policarbonato/polidimetilsiloxano, copolímeros de bloque de policarbonato/poliéter, copolieteramidas, copolieteresteramidas y similares. También pueden usarse elastómeros termoplásticos que no son copolímeros de
55 bloque pero que generalmente son aleaciones o sistemas de múltiples fases finamente interdispersadas, incluyendo combinaciones de polipropileno con cauchos de etileno-propileno (EPR) o cauchos de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) (estando tales combinaciones con frecuencia injertadas o reticuladas).

60 Además de uno o más elastómeros termoplásticos, el material expansible contiene uno o más termoplásticos no elastoméricos. Preferiblemente, el termoplástico no elastomérico se selecciona para mejorar las propiedades de adhesión y procesabilidad del material expansible. En general, será deseable usar un termoplástico no elastomérico que tenga un punto de reblandecimiento no superior a la temperatura a la que el agente de expansión comienza a activarse, preferiblemente al menos aproximadamente 30°C inferior a la temperatura a la que se expondrá el material expansible cuando tenga que expandirse tal material. Los termoplásticos no elastoméricos seleccionados para su uso en la presente invención son copolímeros de etileno/acetato de vinilo (particularmente copolímeros que
65

ES 2 374 645 T3

- 5 contienen desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 35% en peso de acetato de vinilo) y copolímeros de etileno/acrilato de metilo (particularmente copolímeros que contienen desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 35% en peso de acrilato de metilo y/o que tienen puntos de reblandecimiento Vicat inferiores a 50°C y/o puntos de fusión dentro del intervalo de 60 a 80°C y/o índices de flujo de fusión de desde 3 hasta 25 g/10 minutos, según se mide mediante la norma ASTM D1238, 190°C, 2,16 Kg).
- En determinadas realizaciones de la invención, la razón en peso de elastómero termoplástico:termoplástico no elastomérico es de al menos 0,5:1 o de al menos 1:1 y/o no superior a 5:1 ó 2,5:1.
- 10 La resina fijadora puede seleccionarse del grupo que consiste en resinas de colofonia, resinas de terpeno, resinas fenólicas de terpeno, resinas de hidrocarburo derivadas de destilados del petróleo craqueados, resinas fijadoras aromáticas, resinas de aceite de pulpa de madera, resinas de cetona y resinas de aldehído.
- 15 Resinas de colofonia adecuadas son ácido abiético, ácido levopimárico, ácido neoabiético, ácido dextropimárico, ácido palústrico, ésteres alquílicos de los ácidos de colofonia mencionados anteriormente, y productos de hidrogenación de derivados de ácido de colofonia.
- 20 Ejemplos de plastificantes adecuados incluyen ésteres alquílicos C₁₋₁₀ de ácidos dibásicos (por ejemplo, ésteres de ftalato), diaril éteres, benzoatos de polialquilenglicoles, fosfatos orgánicos, y ésteres de ácido alquilsulfónico de fenol o cresol.
- 25 Ceras adecuadas incluyen ceras parafínicas que tienen intervalos de fusión de desde 45 hasta 70°C, ceras microcristalinas con intervalos de fusión de desde 60 hasta 95°C, ceras de Fischer-Tropsch sintéticas con puntos de fusión de entre 100 y 115°C así como ceras de polietileno con puntos de fusión de entre 85 y 140°C.
- 30 Antioxidantes y estabilizantes adecuados incluyen fenoles impedidos y/o tioéteres, aminas aromáticas estéricamente impedidas y similares.
- 35 Todos los agentes de expansión conocidos, tales como “agentes de expansión químicos” que liberan gases mediante descomposición o “agentes de expansión físicos”, es decir, perlas huecas de expansión (también denominadas algunas veces microesferas expansibles), son adecuados como agente de expansión en la presente invención. Pueden usarse de manera ventajosa mezclas de diferentes agentes de expansión; por ejemplo, puede usarse un agente de expansión que tiene una temperatura de activación relativamente baja en combinación con un agente de expansión que tiene una temperatura de activación relativamente alta.
- 40 Ejemplos de “agentes de expansión químicos” incluyen compuestos de azo, hidrazida, nitroso y carbazida tales como azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, di-nitroso-pentametilentetramina, hidrazida del ácido 4,4'-oxibis(bencenosulfónico), difenil-sulfona-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida y p-toluenosulfonil-semicarbazida.
- 45 Los “agentes de expansión químicos” pueden beneficiarse de la presencia de activadores adicionales tales como compuestos de cinc (por ejemplo, óxido de cinc), ureas (modificadas) y similares.
- 50 Sin embargo, también pueden usarse “agentes de expansión físicos” y particularmente las microperlas huecas expansibles (denominadas algunas veces microesferas). Ventajosamente, las microperlas huecas se basan en copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de acrilonitrilo/(met)acrilato y contienen sustancias volátiles encapsuladas tales como hidrocarburos ligeros o hidrocarburos halogenados.
- 55 Microperlas huecas expansibles adecuadas están comercialmente disponibles, por ejemplo, con las marcas comerciales “Dualite” y “Expancel” respectivamente, de Pierce & Stevens (ahora parte de Henkel Corporation) o Akzo Nobel, respectivamente.
- 60 Agentes de curado adecuados incluyen peróxidos en particular peróxidos orgánicos incluyendo peróxidos de cetona, peróxidos de diacilo, perésteres, percetales, hidroperóxidos y otros tales como hidroperóxido de cumeno, bis(terc-butilperoxi)diisopropilbenceno, di(-2-terc-butil-peroxiisopropil-benceno), 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, peróxido de dicumilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxidicarbonatos de dialquilo, di-peroxicetales (tales como 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano), peróxidos de cetona (por ejemplo, peróxido de metililcetona), y valerato de 4,4-di-terc-butilperoxi-n-butilo. El agente de curado es preferiblemente un agente de curado latente, es decir, un agente de curado que es esencialmente inerte o no reactivo a temperatura ambiente pero se activa mediante calentamiento hasta una temperatura elevada (por ejemplo, una temperatura dentro del intervalo de desde aproximadamente 130°C hasta aproximadamente 240°C).
- 65 La composición térmicamente expansible contiene del 0,5 al 2 por ciento en peso de uno o más monómeros y/u oligómeros olefinicamente insaturados tales como (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₆ (por ejemplo, acrilato de metilo), ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, anhídridos insaturados tales como anhídridos maleico, (met)acrilatos de polioles y polioles alcoxilados tales como triacrilato de glicerol, diacrilato de etilenglicol,

5 diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) y similares, trimesato de trialilo, trimelitato de trialilo (TATM), piromelitato de tetraalilo, el éster dialílico de 1,1,3,3-tetrametil-5-carboxi-3-(4-carboxifenil)indeno, acrilato de dihidrodiciclo-pentadienilo, trimelitato de trimetilolpropano (TMPTM), trimetacrilato de pentaeritrol, fenilen-dimaleimida, tri(2-acriloxietil)isocianurato, isocianurato de trialilo (TAIC), cianurato de trialilo (TAC), tri(2-metacriloxietil)trimelitato, nitrilos insaturados tales como (met)acrilonitrilo, compuestos de vinilo (incluyendo compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno), compuestos de alilo y similares y combinaciones de los mismos. En una realización, el/los monómero(s) y/u oligómero(s) olefínicamente insaturado(s) usado(s) contiene(n) únicamente un doble enlace carbono-carbono por molécula (es decir, el monómero u oligómero es monofuncional con respecto a los grupos funcionales olefínicamente insaturados).

10 Preferiblemente, el/los monómero(s) y/u oligómero(s) se selecciona(n) para poder experimentar reacción por radicales libres (por ejemplo, oligomerización o polimerización) iniciadas por el/los agente(s) de curado presente(s) en el material expansible cuando se calienta el material expansible hasta una temperatura eficaz para activar el agente de curado (por ejemplo, mediante descomposición térmica de un peróxido).

15 Ejemplos de cargas adecuadas incluyen calizas trituradas y precipitadas, talco, carbonato de calcio, negro de carbón, carbonatos de calcio-magnesio, y cargas de barita y silicato del tipo de aluminio-magnesio-calcio, tales como wollastonita y clorita. Sin embargo, preferiblemente la cantidad total de carga está limitada a menos del 10% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso. En una realización, el material expansible no contiene carga (definida en el presente documento como partículas sustancialmente inorgánicas, tales como partículas de los

20 materiales mencionados anteriormente).

En determinadas realizaciones de la invención, los componentes del material térmicamente expansible se seleccionan de manera que el material expansible está libre o sustancialmente libre de cualquier resina termoendurecible tal como una resina epoxídica (por ejemplo, el material expansible contiene menos del 5% o menos del 1% en peso de resina epoxídica).

25

La expansión del material térmicamente expansible se logra mediante una etapa de calentamiento, en la que el material térmicamente expansible se calienta durante un tiempo y a una temperatura eficaces para activar el agente de expansión y también cualquier agente de curado que pueda estar presente.

30

Dependiendo de la naturaleza del material térmicamente expansible y las condiciones de trabajo en la línea de montaje, la etapa de calentamiento se lleva a cabo normalmente a una temperatura de desde 130°C hasta 240°C, preferiblemente desde 150°C hasta 200°C, con un tiempo de residencia en el horno de desde aproximadamente 10 min. hasta aproximadamente 30 min.

35

Resulta ventajoso aprovecharse de la etapa de calentamiento que sigue al paso de las piezas de vehículo en el baño de electrorrecubrimiento usado generalmente (baño de E-recubrimiento) para provocar la expansión del material térmicamente expansible dado que la temperatura durante esta etapa de calentamiento es generalmente suficiente para provocar la expansión esperada.

40

Además, la descripción anterior de las realizaciones según la presente invención se proporciona únicamente para ilustración.

45 **Ejemplo**

Se prepara un material térmicamente expansible según la presente invención combinando los siguientes componentes:

50 45 partes en peso de copolímero de bloque SIS, contenido en estireno del 20%

5 partes en peso de resina fijadora de hidrocarburo aromático

2,5 partes en peso de ftalato de diisononilo

55 4,5 partes en peso de cera microcristalina

27,5 partes en peso de copolímero de etileno/acetato de vinilo termoplástico (28% de acetato de vinilo)

60 0,1 partes en peso de antioxidante fenólico

8,8 partes en peso de agente de expansión (azodicarbonamida)

1,0 partes en peso de 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano

65 0,5 partes en peso de acrilato de metilo

ES 2 374 645 T3

1,5 partes en peso de urea tratada con óxido de cinc

5 El material térmicamente expansible así obtenido puede expandirse calentando a una temperatura de 180°C durante 20 minutos para proporcionar un material expandido (espumado) útil para reducir la transferencia de vibraciones generadas mediante un generador de vibraciones.

REIVINDICACIONES

1. Material térmicamente expansible caracterizado porque comprende:
 - 5 a). desde el 35 hasta el 55% en peso de al menos un elastómero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos termoplásticos, copolímeros de bloque de estireno/butadieno, copolímeros de bloque de estireno/butadieno hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno/isopreno, y copolímeros de bloque de estireno/isopreno hidrogenados;
 - 10 b). desde el 20 hasta el 35% en peso de al menos un termoplástico no elastomérico seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno/acetato de vinilo y copolímeros de etileno/acrilato de metilo;
 - c). desde el 0,05 hasta el 1% en peso de al menos un estabilizante o antioxidante;
 - 15 d). al menos un agente de expansión químico latente en una cantidad eficaz para provocar que el material expansible se expanda al menos el 100% en volumen cuando se calienta a una temperatura de 150°C durante al menos 20 minutos;
 - 20 e). desde el 0,5 hasta el 4% en peso de al menos un peróxido; y
 - f). desde el 0,5 hasta el 2% en peso de al menos un monómero u oligómero olefinicamente insaturado;

conteniendo dicho material térmicamente expansible menos del 10% en peso de carga; y

cuando se expande tiene un módulo de Young de almacenamiento E' de entre 0,1 MPa y 1000 MPa y un factor de pérdida superior a 0,3 a una temperatura de entre -10 y +40°C en el intervalo de frecuencia de 0 a 500 Hz, determinándose estos valores mediante análisis mecánico dinámico.
2. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente f) está compuesto por al menos un monómero u oligómero olefinicamente insaturado que tiene sólo un doble enlace carbono-carbono por molécula.
3. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente f) comprende al menos un (met)acrilato de alquilo C₁ a C₆.
- 35 4. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende adicionalmente al menos un plastificante.
- 40 5. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende adicionalmente al menos una cera.
6. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende adicionalmente al menos una resina fijadora.
- 45 7. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende adicionalmente al menos un activador de agente de expansión.
8. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente a) está compuesto por al menos un polímero de tribloque de estireno/isopreno/estireno o derivado total o parcialmente hidrogenado del mismo teniendo al menos aproximadamente el 50% de los restos de monómero de isopreno polimerizados configuraciones 1,2 y/o 3,4.
- 50 9. Material térmicamente expansible según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:
 - 55 a). desde el 35 hasta el 55% en peso de al menos un elastómero termoplástico de copolímero de bloque de estireno/isopreno seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de bloque de estireno/isopreno;
 - b). desde el 20 hasta el 35% en peso de al menos un termoplástico no elastomérico seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno/acetato de vinilo;
 - 60 c). desde el 0,05 hasta el 1% en peso de al menos un estabilizante o antioxidante;
 - d). al menos un agente de expansión químico latente en una cantidad eficaz para provocar que el material expansible se expanda al menos el 100% en volumen cuando se calienta a una temperatura de 150°C durante al menos 20 minutos;
 - 65

e). desde el 0,5 hasta el 4% en peso de al menos un peróxido orgánico;

f). desde el 0,5 hasta el 2% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C₁ a C₆;

5 g). al menos una resina fijadora, en una cantidad de hasta el 10% en peso;

h). al menos un plastificante, en una cantidad de hasta el 5% en peso; y

10 i). al menos una cera, en una cantidad de hasta el 10% en peso;

conteniendo dicho material térmicamente expansible menos del 10% en peso de carga.