

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 526**

51 Int. Cl.:

C08J 9/06 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

B62D 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04735799 .1**

96 Fecha de presentación: **02.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1632523**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Composición de carga termo-expansible y pastosa y método de aislamiento sonoro por medio de un relleno de sección cerrada de miembro de carrocería de coche**

30 Prioridad:
04.06.2003 JP 2003159706

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2012

73 Titular/es:
**SUNSTAR GIKEN KABUSHIKI KAISHA
3-1, ASAHI-MACHI TAKATSUKI-SHI
OSAKA 569-1195, JP**

72 Inventor/es:
**SUGIURA, Yutaka;
UKAI, Masaki y
GOTOU, Kiyoyuki**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 388 526 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

Composición de carga termo-expansible y pastosa y método de aislamiento sonoro por medio de relleno de sección cerrada de miembro de carrocería de coche

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta y a un método para inyectar y aislar frente al sonido de una sección cerrada de una parte de la carrocería de un automóvil. En particular, la presente invención se refiere a un método para inyectar una pared de aislamiento de una parte de la carrocería que tiene un bastidor de sección cerrada para eliminar el ruido del viento durante la conducción del automóvil, y a una composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta de tipo de inyección automática usada para conformar una pared de aislamiento en el método anterior. Además, el método de acuerdo con la presente invención usa una composición de inyección de retención, apta para termo-curado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática que evita el combado de la composición de inyección para termo-soplado durante el termo-soplado de dicha composición para formar la pared de aislamiento.

Técnica anterior

20 Entre las partes de la carrocería del automóvil que presentan un bastidor de sección cerrada, el soporte destinado a parabrisas (soporte A), el soporte central (soporte B), el soporte trasero (soporte C), el paso de rueda (alojamiento para neumático) y los estribos laterales pueden provocar ruido debido al viento. Por tanto, normalmente se rellena la sección cerrada de dicha parte con una espuma para eliminar los ruidos (una pared de aislamiento).

25 Por ejemplo, se rellena una espuma de poliuretano sometida a pre-formación de espuma, en el interior de la sección cerrada de una parte de carrocería de automóvil por medio de las manos, o se adhiere un material conformado de una composición de inyección para termo-soplado a la superficie interior de la sección cerrada y posteriormente se somete a formación de espuma por vía térmica en una etapa de secado al horno. No obstante, ninguno de los presentes procesos se puede automatizar.

30 Posteriormente, como composición de inyección apropiada para el proceso de inyección automatizado, se desarrolló una composición de inyección para termo-soplado, con forma de pasta y de inyección automática. Por ejemplo, como composición de inyección que presenta propiedad anti-apelmazante durante la aplicación, evita la flacidez durante el soplado térmico y se encuentra en forma espuma a una proporción de expansión elevada, se propone una composición, que comprende un caucho líquido (para disminuir la viscosidad y conferir adherencia a una placa de acero con superficie oleosa), un caucho vulcanizado (para aumentar la proporción de expansión por medio de la elevada retención del gas de expansión), un agente de curado y un acelerador de curado, un agente de reblandecimiento (para lubricar las partículas de caucho), un agente de soplado y un coadyuvante de soplado, una carga inorgánica con forma de escamas (para evitar el combado y mejorar la propiedad anti-apelmazante) y un agente tixotrópico (para evitar el combado) (véase el documento JP-B-3017571). La composición divulgada en la memoria descriptiva de la presente patente se aplica en forma de perlas en puntos específicos del panel y posteriormente se somete a curado en estado de espuma por medio de calentamiento en un horno de secado en una etapa posterior de revestimiento por electro-deposición. El material curado exhibe un buen rendimiento de aislamiento sonoro y eliminación del ruido debido al viento.

45 Se han descrito composiciones adicionales en los documentos JP 5-059345 A, JP 6-062882 A, JP 1-135895, JP 4-264142 A, JP 10-236332 A y JP 8-198995 A.

Divulgación de la invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de inyección para termo-soplado, en forma de pasta y de tipo inyección automática con un elevado rendimiento de soplado, que es superior a las composiciones de inyección convencionales, y que presenta una propiedad anti-apelmazante durante la aplicación y que puede evitar el combado durante el soplado térmico.

55 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para inyectar y aislar frente al sonido una sección cerrada de una parte de la carrocería de un automóvil, que tiene un gran área seccional cerrada y que por tanto no se puede inyectar en su interior la composición convencional de inyección para termo-soplado, en forma de pasta, por ejemplo, el soporte B que se mantiene en posición considerablemente vertical y que presenta una gran sección cerrada.

De acuerdo con la presente invención, la composición de inyección de retención apta para termo-curado se usa de forma apropiada como material de retención en el método de inyección y aislamiento frente al sonido de una sección cerrada de una parte de la carrocería de un automóvil de acuerdo con la presente invención.

65 Para lograr los objetivos anteriores, las presentes invenciones han llevado a cabo investigaciones rigurosas. Como resultado de ello, se ha descubierto que es posible obtener una composición en forma de pasta que tiene viscosidad

suficiente para mantener una forma aplicada (mantenimiento de forma), cuando una resina epoxi en forma de material apto para termo-curado y uno de sus agentes de curado latentes, y también un agente de soplado, se someten a formación de compuestos en una composición que comprende un caucho parcialmente reticulado, un caucho no vulcanizado, un plastificante, una resina termoplástica y un agente de reticulación, y que dicha

5 composición en forma de pasta se pueden aplicar de forma automática, en particular, el caucho parcialmente reticulado contribuye a una propiedad anti-apelmazante durante al aplicación, se forma una película por medio de hinchamiento térmico del plastificante y la resina termoplástica y la reticulación térmica del caucho no vulcanizado con la reticulación, y el curado térmico de la resina epoxi contribuye a la tenacidad de la película y también a la formación de células de espuma.

10 La composición convencional usa una carga inorgánica con forma de escamas tal como mica o talco para mejorar la propiedad anti-apelmazante de la composición. No obstante, el uso de la carga inorgánica en forma de escamas puede deteriorar la descarga y las propiedades de soplado de la composición.

15 La composición de inyección para termo-soplado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática de la presente invención puede conseguir el efecto de aislamiento frente al sonido deseado, pero los presentes inventores han llevado a cabo investigaciones adicionales y han encontrado lo siguiente:

20 En el caso en el que la composición de inyección se aplica al soporte, en particular, a una parte del soporte que tiene un área de corte transversal relativamente grande, cuando la composición de inyección 1 de la presente invención o la composición de inyección convencional se aplica en forma de dos filas de perlas como se muestra en la Figura 1 (1), y posteriormente se trata y se somete a formación de espuma, la composición tiende a combarse y a fluir en la etapa de soplado térmico y forma una espuma 2 como se muestra en la Figura 1 (2) con inyección insuficiente.

25 Cuando la composición 3 de inyección de retención, apta para termo-curado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática se aplica en forma de perlas a una posición apropiada mostrada en la Figura 1 (2), con el fin de evitar dicho combado de la composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta, y posteriormente se calienta la composición 1 de inyección para termo-soplado en forma de pasta y se somete a formación de espuma, se forma un material 4 curado de retención y evita el combado de la composición de inyección de manera que se forma la espuma 5 mostrada en la Figura 1 (2), es decir una pared de aislamiento.

30 Para evitar el combado y el flujo de la composición de inyección como se ha descrito anteriormente, la composición 3 de inyección de retención debe estar diseñada de manera tal que la composición 3 de inyección de retención experimente curado hasta un gel antes de la aparición del combado de la composición de inyección 1 durante el calentamiento y el soplado de la composición de inyección y que la composición de inyección de retención en forma de gel presente mantenimiento de forma para soportar la presión de la composición de inyección que se comba y fluye durante el soplado térmico.

40 La presente invención se ha completado en base a los siguientes descubrimientos.

Por consiguiente, la presente invención proporciona:

45 (1) una composición de inyección para termo-soplado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática que comprende un caucho parcialmente reticulado, un caucho no vulcanizado, un agente de reticulación, un plastificante, una resina termoplástica, una resina epoxi y uno de sus agentes de curado latente y un agente de soplado, comprendiendo dicha composición, en base al peso total de la composición, de 1 a 10 % en peso del caucho parcialmente reticulado, de 1 a 10 % en peso del caucho no vulcanizado, de 0,01 a 5 % en peso del agente de reticulación, de 30 a 50 % en peso del plastificante, de 1 a 15 % en peso de la resina termoplástica, de 0,5 a 10 % en peso de la resina epoxi, de 0,05 a 5 % en peso del agente de curado latente y de 1 a 10 % en peso del agente de soplado, presentando la composición una viscosidad de 30 a 500 Pa·s (a 20 °C) y una temperatura de comienzo de soplado de al menos 100 °C; y

55 (2) un método para inyectar y aislar frente al sonido una sección cerrada de una parte de la carrocería de un automóvil que comprende las etapas de:

60 aplicar una composición de inyección para termo-soplado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática de acuerdo con (1) anterior a una sección cerrada de una parte de carrocería de un automóvil que tiene un bastidor de sección cerrada, que se moldea por presión en una etapa de soldadura de la carrocería de una línea de fabricación de un automóvil, antes del montaje de la parte de la carrocería, someter la parte de la carrocería del automóvil que presenta la composición de inyección por termo-soplada aplicada sobre la misma a un pre-tratamiento y una etapa de revestimiento por electro-deposición, y

calentar y someter a soplado la composición de inyección bajo condiciones de secado térmico en un horno de electro-deposición, durante una etapa de revestimiento por electro-deposición, con el fin de inyectar la sección cerrada con una pared de aislamiento formada por el material en forma de espuma de la composición de inyección,

5

en el que se aplica una composición de inyección de retención apta para termo-curado, en forma de pasta de tipo de inyección automática, que preferentemente comprende un caucho parcialmente reticulado, un plastificante, una resina termoplástica, de manera opcional una resina epoxi y uno de sus agentes de curado latentes y presenta una viscosidad de 30 a 500 Pa·s (a 20 °C), una temperatura de comienzo de la formación de gel de 90 °C o menos y una viscosidad tras la formación de gel de al menos 100.000 Pa·s, en posición adyacente a la composición de inyección para termo-soplado o a una distancia de la composición de inyección, evitando de este modo el combado de la composición de inyección por medio de la composición de inyección de retención en forma de gel cuando la pared de aislamiento formada a partir de la composición de inyección rellena de forma insuficiente la sección cerrada debido al combado de la composición de inyección durante el calentamiento y el soplado.

En el método de acuerdo con (2) anterior, preferentemente se usa una composición de inyección de retención apta para termo-curado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática que comprende un caucho parcialmente reticulado, un plastificante, una resina termoplástica, y de manera opcional una resina epoxi y uno de sus agentes de curado latentes.

20

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 explica de forma esquemática el efecto de aislamiento frente al sonido logrado mediante el uso de una composición de inyección de retención en forma de pasta de acuerdo con la presente invención en el caso de un miembro que tiene una gran área de corte transversal.

25

La Figura 2 es una vista esquemática en perspectiva de un miembro usado en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 con los tamaños que se muestran.

La Figura 3 muestra esquemáticamente los ángulos de inclinación del miembro usado en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, y la posición de aplicación de una composición de inyección de retención en forma de pasta de acuerdo con la presente invención.

30

La Figura 4 es una gráfica que muestra el comportamiento de formación de gel de acuerdo con la medición viscoelástica dinámica y el comportamiento de formación de espuma de acuerdo con DSC de la composición de inyección en forma de pasta y la composición de inyección de retención en forma de pasta usada en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

35

Realizaciones preferidas para el trabajo de la invención

(a) Caucho parcialmente reticulado

40

El caucho parcialmente reticulado usado en la presente invención significa un caucho de dieno que se encuentra parcialmente reticulado o curado con un agente de reticulación tal como divinilbenceno o azufre. Ejemplos de caucho de dieno incluyen caucho de copolímero de acrilonitrilo-isopreno (NIR) caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de copolímero de estirenbutadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de isopreno (IR), etc. El caucho parcialmente reticulado incluye caucho regenerado que ha sido des-sulfurado.

45

El uso de caucho parcialmente reticulado puede mejorar la propiedad anti-apelmazante cuando se aplica la composición que no contiene carga inorgánica en forma de escamas.

50

(b) Caucho no vulcanizado (no reticulado)

Ejemplos de caucho no vulcanizado incluyen NIR, NBR, SBR, BR, IR, caucho natural, etc.

(c) Agente de reticulación

55

Como agente de reticulación usado en la composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta se puede usar cualquier agente de reticulación convencional con tal de que se active por medio de calentamiento y provoque la reticulación del caucho. Ejemplos preferidos de agente de reticulación son peróxidos orgánicos (por ejemplo, peróxidos de cetona, peroxiacetales, hidroperóxidos, peróxidos de dialquilo, peróxidos de fenilo, peroxiésteres, peroxidicarbonatos, etc.). Estos agentes de reticulación se pueden usar de forma independiente o en forma de mezcla de dos o más, dependiendo de las condiciones de calentamiento o de las propiedades deseadas de los materiales reticulados.

60

(d) Plastificante

65

El plastificante usado en la presente invención puede ser cualquier plastificante que se pueda hinchar o disolver el caucho parcialmente reticulado, el caucho no vulcanizado y la resina termoplástica que se explica a continuación.

5 Los ejemplos específicos de plastificante incluyen ftalatos tales como ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de butilbencilo, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de diundecilo, ftalato de diheptilo, glucolato de butilftalilbutilo, etc.; ésteres de ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos tales como adipato de dioctilo, adipato de didecilo, sebacato de dioctilo, etc.; poli(ésteres de glicol) de ácido benzoico tales como poli(dibenzoato de etilenglicol), poli(dibenzoato de oxipropilenglicol), etc.; fosfatos tales como fosfato de tributilo, fosfato de tricresilo, etc.; hidrocarburos tales como difenilo con sustitución alquilo, terfenilo con sustitución alquilo, alquil-terfenilo
10 parcialmente hidrogenado, aceite de procesado aromático, aceite de pino, etc.

(e) Resina termoplástica

15 La resina termoplástica usada en la presente invención es una resina que se encuentra presente en forma de partículas a temperatura ambiente y que puede adoptar la condición de hinchable y soluble en el plastificante cuando se calienta. Ejemplos específicos del plastificante incluyen resinas acrílicas tales como polímeros y acrilatos de alquilo (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.) o metacrilato de alquilo (por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, etc.) o copolímeros de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo con otros monómeros acrílicos; resinas de MBS (copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno); ionómero; resinas AAS (copolímero de caucho específico acrilonitrilo-estireno); resinas AES (copolímero acrilonitrilo-EPDM-estireno), resinas AS (copolímero acrilonitrilo-estireno); resinas ABS (copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno); poli(resinas de uretano); poli(resinas de éster); y similares. Estas resinas se pueden usar de forma independiente o en forma de
20 mezcla de dos o más de ellas en combinación con el plastificante. En particular, en el caso de una composición de inyección de retención apta para termo-curado en forma de pasta, la resina termoplástica y el plastificante se pueden usar en cantidades tales que la composición presente una temperatura de comienzo de la formación de gel de 90 °C o menos y una viscosidad tras la formación de gel de al menos 100.000 Pa·s como temperatura de formación de gel.

(f) Resina epoxi

30 La resina epoxi usada en la presente invención puede ser cualquier resina epoxi que se use en el presente campo de la técnica. Ejemplos específicos de la resina epoxi incluyen resinas epoxi de éter de glucidilo, resinas epoxi de éster de glucidilo, resinas epoxi de amina de glucidilo, resinas epoxi de epóxido alifático lineal, resinas epoxi de epóxido alicíclico, sus derivados modificados tales como resinas epoxi modificadas con caucho, por ejemplo, los productos de reacción de resinas epoxi de bisfenol (por ejemplo, éteres de diglucidilo de bisfenol A, bisfenol F o bisfenol AD, éteres de diglucidilo o aductos de óxido de alquileo de bisfenol A, etc.) con copolímero de butadieno-acrilonitrilo-ácido (met)acrílico, resinas epoxi modificadas con uretano, por ejemplo, productos de reacción de resinas epoxi que contienen OH (por ejemplo, éter de diglucidilo de bisfenol A, éter de diglucidilo de poli(alcohol hidrico) alifático, etc.) con prepolímeros de uretano que tienen grupos NCO terminales que se preparan haciendo reaccionar
35 glicol de poli(éter de tetrametileno) (que tiene un peso molecular de 500 a 5.000) y una cantidad en exceso de diisocianatos (por ejemplo, diisocianato de tolieno, diisocianato de difenilmetano, etc.), resinas epoxi modificadas con tiocol, y similares.

Estas resinas epoxi se pueden usar de forma independiente o en forma de mezcla de dos o más de ellas.

(g) Agente de curado latente

45 El agente de curado latente usado en la presente invención puede ser cualquier agente de curado convencional que exhiba una función de curado por medio de calentamiento y que normalmente se pueda activar a una temperatura entre 80 y 250 °C. Ejemplos específicos de agente de curado latente incluyen diciandiamida, 4,4'-diaminodifenilsulfona, derivados de imidazol (por ejemplo, 2-n-heptadecilimidazol, etc.), dihidrazida isoftálica, derivados de N,N-dialquileurea, derivados de N,N-dialquiltiurea, derivados de melamina, etc.. Estos agentes de curado se pueden usar de forma independiente o en forma de mezcla de dos o más de ellos, dependiendo de las condiciones de curado o de sus propiedades.

(h) Agente de soplado

55 El agente de soplado usado en la composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta de la presente invención puede ser cualquier agente de soplado que se descomponga por medio de calentamiento para generar gas. Ejemplos específicos del agente de soplado incluyen compuestos azo (por ejemplo, azodicarbonamida, etc.), compuestos nitrosos (por ejemplo, N,N'-dinitrosopentametilentetramina, etc.), compuestos de hidrazina (por ejemplo, difenilsulfona-3,3'-disulfohidrazida, etc.) y similares. Estos agentes de soplado se pueden usar de forma independiente o en forma de mezcla de dos o más de ellos, preferentemente en combinación con coadyuvantes de soplado (por ejemplo, urea, etc.).

(A) Composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta de tipo inyección automática

5 La composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta de tipo inyección automática de acuerdo con la presente invención (en lo sucesivo denominada simplemente "composición de inyección de pasta") contiene un caucho parcialmente reticulado, un caucho no vulcanizado, un agente de reticulación, un plastificante, una resina termoplástica, una resina epoxi y uno de sus agentes de curado latente, y un agente de soplado y de manera
 10 opcional un coadyuvante de soplado. Preferentemente, la composición de inyección de pasta tiene una viscosidad de 30 a 500 Pa·s (a 20 °C y una tasa de cizalladura de 430 s⁻¹) y su temperatura de soplado se ajusta preferentemente a al menos 100 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C.

10 De manera opcional, la composición de inyección de pasta de la presente invención puede contener aditivos convencionales tales como un agente tixotrópico (por ejemplo, bentonita orgánica, sílice pirógena, estearato de aluminio, jabón de metal, derivados de aceite de ricino, etc.), cargas (por ejemplo, carbonato de calcio pesado, carbonato de calcio con superficie tratada, arcilla, sílice, polvo de resina, cenizas volantes, etc.), pigmentos (por ejemplo, negro de carbono, óxido de titanio, otros pigmentos inorgánicos, etc.), agentes deshidratantes (por ejemplo, óxido de calcio, gel de sílice en forma de polvo, etc.) y similares en cantidades apropiadas.

15 La formulación de la composición de inyección de pasta de la presente invención es como se muestra a continuación (% es "un % en peso", basado en el peso de la composición total):

20 Formulación de la composición de inyección de pasta:

Caucho parcialmente reticulado	1-10 %, preferentemente 3-7 %
Caucho no vulcanizado	1-10 %, preferentemente 3-7 %
Agente de reticulación	0,01-5 %, preferentemente 0,02-0, %
Plastificante	30-50 %, preferentemente 30-40 %
Resina termoplástica	1-15 %, preferentemente 4-12 %
Resina epoxi	0,5-10 %, preferentemente 1-7 %
Agente de curado latente	0,05-5 %, preferentemente 0,1-3 %
Agente de soplado	1-10 %, preferentemente 2-7 %
Aditivo(s)	25-45 %, preferentemente 30-40 %

25 Cuando la cantidad de caucho parcialmente reticulado es menor que 1 %, no se puede mejorar la propiedad anti-apelmazante de la composición. Cuando la cantidad de caucho parcialmente reticulado supera 10 %, la propiedad de descarga se deteriora y la proporción de expansión tiende a decrecer.

30 Cuando la cantidad de caucho no vulcanizado es menor que 1 %, la proporción de expansión de la composición puede resultar insuficiente. Cuando la cantidad de caucho no vulcanizado supera 10 %, puede resultar difícil conseguir una descarga suficiente y/o propiedades anti-apelmazantes.

35 Cuando la cantidad de plastificante es menor que 30 %, la producción de la composición resulta difícil, y la propiedad de descarga de la composición se deteriora. Cuando la cantidad de plastificante supera 50 %, el plastificante liberado tiende al sangrado tras el curado para provocar la contracción de la espuma.

40 Cuando la cantidad de resina termoplástica es menor que 1 %, la formación de la película puede ser insuficiente, y no se puede conseguir una proporción de expansión suficiente. Cuando la cantidad de resina termoplástica es mayor que 15 %, la viscosidad de la composición tiende a deteriorarse en gran medida de manera que la propiedad de descarga se deteriora.

45 Cuando la cantidad de resina epoxi supera 10 %, el estiramiento del material curado de la composición tiende a disminuir de forma que la proporción de expansión disminuye y las propiedades de inyección se deterioran. El límite inferior de la cantidad de resina epoxi puede no estar limitado de forma particular, pero normalmente es de 0,5 %. Cuando la cantidad de resina epoxi es menor que 0,5 %, la adhesión de la composición a la superficie de metal tiende a decrecer. Además, la espuma del material curado de la composición tiende a contraerse cuando la composición se somete a curado a una temperatura de 180 °C o más.

50 Cuando la cantidad de agente de curado latente supera 5 %, el efecto del agente de curado latente sobre el curado de la resina epoxi puede alcanzar la saturación. El límite inferior de la cantidad de agente de curado latente puede no estar limitado de forma particular, pero normalmente es de 0,05 %. Cuando la cantidad de agente de curado latente es menor que 0,05 %, puede ocurrir que la resina epoxi se cure de forma insuficiente.

55 Cuando la cantidad de agente de reticulación supera 5 %, la adhesión de la composición tiende a decrecer, y dicha cantidad del agente de reticulación resulta excesiva ya que el grado de reticulación del caucho no vulcanizado se encuentra ya saturado en una cantidad de 5 % o menos del agente de reticulación. El límite inferior de la cantidad del agente de reticulación puede no estar limitado de forma particular, pero normalmente es de 0,01 %. Cuando la cantidad de agente de reticulación es menor que 0,01 %, la formación de la película puede resultar insuficiente, y puede ocurrir que no se alcance la proporción de expansión suficiente.

Cuando la cantidad del agente de soplado es menor que 1 %, la proporción de expansión puede resultar insuficiente. Cuando la cantidad de agente de soplado supera 10 %, tienden a formarse células abiertas o la composición puede adherirse al sustrato de forma insuficiente debido al soplado excesivo.

- 5 (B) Composición de inyección de retención, apta para termo-curado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática.

10 La composición de inyección de retención apta para termo-curado en forma de pasta de tipo de inyección automática usada en el procedimiento de la presente invención (en lo sucesivo simplemente denominada como "composición de inyección de retención de pasta") tiene una formulación preferida descrita a continuación, y una viscosidad de 30 a 500 Pa·s (a 20 °C y una tasa de cizalladura de 430 s⁻¹), su temperatura de comienzo de la formación de gel es de 90 °C o menos, y tiene una viscosidad tras la formación de gel de 100.000 Pa·s (a la temperatura de formación de gel).

15 Una formulación preferida de composición de inyección de retención de pasta:

Caucho parcialmente reticulado	1-15 %, preferentemente 4-10 %
Plastificante	20-40 %, preferentemente 25-35 %
Resina termoplástica	5-20 %, preferentemente 8-15 %
Resina epoxi	10 % o menos, preferentemente 0,5-10 %, más preferentemente 1-6 %
Agente de curado latente	5 % o menos, preferentemente 0,1-5 %, más preferentemente 1-3 %
Aditivo(s)	40-60 %, preferentemente 45-55 %

20 Cuando la cantidad de caucho parcialmente reticulado es menor que 1 %, la propiedad anti-apelmazante y también el mantenimiento de la forma pueden resultar insuficientes. Cuando la cantidad de caucho parcialmente reticulado supera 15 %, la propiedad de descarga de la composición tiende a deteriorarse.

25 Cuando la cantidad de plastificante es menor que 20 %, la producción de la composición resulta difícil, y la propiedad de descarga de la composición es insuficiente. Cuando la cantidad de plastificante supera 40 %, la composición se puede combar de manera que no sea posible mantener la forma de la composición aplicada. Además, a medida que disminuye la cantidad relativa de la resina termoplástica, la viscosidad de la composición de inyección de retención durante la formación de gel tiende a disminuir de manera que la composición de inyección de retención no puede resistir frente a la presión de soplado de la espuma.

30 Cuando la cantidad de resina termoplástica es menor que 5 %, la viscosidad de la composición de inyección de retención durante la formación de gel es baja de manera que la composición de inyección de retención no puede resistir frente a la presión de la composición de inyección de pasta que se comba y, de este modo, la sección cerrada de la parte de la carrocería de automóvil se llena de manera insuficiente. Cuando la cantidad de resina termoplástica supera 20 %, la estabilidad de la viscosidad de la composición de inyección de retención tiende a deteriorarse en gran medida de manera que la propiedad de descarga se puede ver afectada de manera negativa.

35 Cuando la cantidad de resina epoxi supera 10 %, la estabilidad de la viscosidad de la composición tiende a disminuir. El límite inferior de la cantidad de resina epoxi puede no estar particularmente limitado, pero normalmente es de 0,5 %. Cuando la cantidad de resina epoxi es menor que 0,5 %, la adhesión de la composición a una superficie de metal puede disminuir.

40 Cuando la cantidad de agente de curado latente supera 5 %, puede ocurrir que el efecto del agente de curado latente sobre el curado de la resina epoxi no mejore más, mientras que la estabilidad de la viscosidad de la composición de inyección de retención tiende a deteriorarse. El límite inferior de la cantidad de agente de curado latente puede no estar particularmente limitado, pero normalmente es de 0,1 %. Cuando la cantidad de agente de curado latente es menor que 0,1 %, puede ocurrir que la resina epoxi se cure de manera insuficiente.

45 (C) Inyección y aislamiento sonoro de una sección cerrada de una parte de carrocería de automóvil

50 En lo sucesivo, se explica un método para inyectar y aislar frente al sonido una sección cerrada de una parte de carrocería de automóvil con una composición de inyección de pasta y una composición de inyección de retención de pasta de acuerdo con el método de la presente invención.

55 En la línea de fabricación del automóvil [etapa de soldadura de la carrocería -> etapas de pre-tratamiento (lavado -> eliminación de grasa -> lavado -> tratamiento de fosfato -> lavado) -> etapas de revestimiento por electro-deposición (lavado -> revestimiento por electro-deposición -> lavado -> secado en un horno de electro-deposición) -> diferentes etapas de revestimiento (etapas de montaje), se puede llevar a cabo el método de inyección y aislamiento frente a sonido de la presente invención de acuerdo con los siguientes procedimientos:

60 En primer lugar, antes de la soldadura de las partes de la carrocería (soporte A, soporte B, soporte C, paso de rueda (alojamiento para rueda) y estribos laterales etc.) que se someten a moldeo por presión en la etapa de soldadura de la carrocería y presentan estructuras de sección cerradas, la composición de

inyección de pasta de la presente invención se aplica de forma automática a un punto superficial respectivo de la parte de carrocería del automóvil, preferentemente con un sistema de robot, en forma de perlas sencillas o múltiples (o bandas). Se puede determinar la cantidad aplicada de composición de inyección de pasta dependiendo del área de corte transversal de la sección cerrada, y normalmente es de 0,1 a 10 cc por centímetro cuadrado (cm²) del área de corte transversal.

A continuación, se aplica la composición de inyección de retención de pasta en posición adyacente a la composición de inyección de pasta, o a una distancia de la composición de inyección de pasta, por ejemplo, una distancia de 0 a 100 mm, en una cantidad de 0,05 a 5 cc por centímetro cuadrado (cm²) del área de corte transversal. Preferentemente, la composición de inyección de retención de pasta también se aplica de forma automática.

Tras la aplicación de las respectivas composiciones, las partes de la carrocería de automóvil se montan por medio de soldadura eléctrica por puntos y posteriormente se pasan a través de las etapas de pre-tratamiento y la etapa de revestimiento por electro-deposición. En estas etapas, aunque la composición de inyección de pasta y la composición de inyección de retención de pasta no están curadas, presentan una buena resistencia al lavado y no se desplazan sobre, se disuelven o caen en el líquido de tratamiento de fosfato o en el líquido de revestimiento por electro-deposición, ya que muestran buenas propiedades de mantenimiento de forma. A continuación, las partes de la carrocería del automóvil montadas se calientan bajo condiciones de secado térmico en el horno de electro-deposición en la etapa de revestimiento por electro-deposición, normalmente a una temperatura de 140 a 220 °C durante 10 a 60 minutos.

En la presente etapa de calentamiento, el soplado térmico de la composición de inyección de pasta y el curado térmico de la composición de inyección de retención de pasta comienzan y avanzan de forma gradual. La composición de inyección de retención de pasta comienza a formar un gel a una temperatura por debajo de 100 °C, en la cual comienza el soplado de la composición de inyección de pasta, y la composición de inyección de retención gelificada presenta una viscosidad muy elevada de, por ejemplo, 100.000 Pa·s o más. Por tanto, la composición de inyección de retención gelificada puede evitar el combado de la composición de inyección de pasta, si se produce el combado de ésta última. Como se muestra en la Figura 1(2), la composición de inyección de pasta forma una espuma que tiene una buena proporción de expansión de 3 a 30 (una pared de aislamiento).

Ejemplos

Se ilustra la presente invención por medio de los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

(1) Preparación de la composición de inyección de pasta

Se agitaron los siguientes componentes y se mezclaron con un mezclador planetario durante 30 minutos y posteriormente se sometió a des-espumado a presión reducida durante 30 minutos para obtener una composición de inyección de pasta que tenía una viscosidad de 80 Pa·s (a 20 °C y una tasa de cizalladura de 430 s⁻¹). Es decir, se fijó la proporción de expansión de la presente composición en 10 veces.

Componente	PBW
Caucho parcialmente reticulado (SBR: "Nipol 1009" disponible en Zeon Corporation)	5
Caucho no vulcanizado (BR: "130 B" disponible en Ube Industries Ltd.)	5
Plastificante (DINP)	36
Resina termoplástica (resina acrílica: "LP-3102" disponible en Mitsubishi Rayon Co., Ltd)	8
Resina epoxi (de tipo bisfenol A: "Epikoat 828" disponible en Japan Epoxi Resin Co. Ltd.)	5
Agente de curado latente (diciandiamida:benzoguanamina = 1:1 en peso)	1,9
Agente de soplado (azodicarbonamida)	4
Coadyuvante de soplado (urea)	2
Agente tixotrópico (carbonato de calcio tratado superficialmente "Viscolite SV" disponible en Shiraishi Calcium Kaisha Ltd.)	8
Carbonato de calcio pesado ("JUTAN 300 M" disponible en Bihoku Funka Kogyo Co., Ltd.)	23
Pigmento (negro de carbono)	2
Agente de reticulación (peroxiéster "Perbutyl Z" disponible en NOF Corporation)	0,1
Total	100

PBW: partes en peso

(2) Preparación de la composición de inyección de retención de pasta

Se agitaron los componentes que se muestran en la Tabla 1 y se mezclaron en un dispositivo de mezcla planetario durante 30 minutos y posteriormente se sometieron a des-espumado a presión reducida durante 30 minutos para obtener una composición de inyección de retención de pasta. La viscosidad de la composición resultante (a 20 °C y a una tasa de cizalladura de 430 s⁻¹) también se muestran en la Tabla 1.

5

Tabla 1

	Ej.		Ej. Comp.	
	1	1	2	2
Caucho parcialmente reticulado (SBR: "Nipol 1009" disponible en Zeon Corporation)	6	6	6	6
Plastificante (DINP)	30	35	30	30
Resina termoplástica ("LP-3102" disponible en Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)	12	7	--	--
Resina epoxi ("Epikoat 828" disponible en Japan Epoxi Resin Co., Ltd.)	2	2	2	2
Agente de curado latente (diciandiamida)	2	2	2	2
Resina de cloruro de vinilo ("PSH-180" disponible en Kaneka Corporation)	--	--	12	12
Agente tixotrópico ("HAKUENKA CC" disponible en Shiraiishi Calcium Kaisha Ltd.)	4	10	4	4
Carbonato de calcio ("JUTAN 300 M" disponible en Bihoku Funka Kogyo, Co. Ltd.)	42,9	36,9	42,9	42,9
Pigmento (negro de carbono)	0,1	0,1	0,1	0,1
Agente de deshidratación (óxido de calcio)	1	1	1	1
Total	100	100	100	100
viscosidad (20 °C, una tasa de cizalladura: 430 s ⁻¹)	80	70	80	80

(3) Producción de espuma de carga

10 i) Se aplicó la composición A de inyección de pasta en una cantidad de 30 cc o 45 cc en forma de perlas a lo largo de una línea sobre la parte inferior del miembro que presentaba la forma que se muestra en la Figura 2 y tamaños de W = 38 mm, H = 35 mm y L = 150 mm, sin usar ningún material de retención. Posteriormente, se calentó el miembro a 160 °C durante 20 minutos, manteniendo el miembro con un ángulo de inclinación de 45 grado, 90 grados o 135
15 grados como se muestra en la Figura 3 (1). A estos tres valores de ángulo, la espuma relleno por completo el miembro. Cuando el área de corte transversal del miembro es moderada, la composición de inyección de pasta sola puede lograr el efecto deseado de aislamiento frente al sonido.

20 ii) Se aplicó la composición A de inyección de pasta en una cantidad que se muestra en la Tabla 2 en forma de perlas a lo largo de una línea sobre la parte inferior del miembro que presentaba un área de corte transversal relativamente grande con la forma que se muestra en la Figura 2 y tamaños de W = 50 mm, H = 40 mm y L = 300 mm, y posteriormente se aplicó la composición de inyección de retención de pasta preparada en la etapa (2) anterior en una cantidad de 10 cc en la posición que se muestra en la Figura 3(2) en forma de perlas a lo largo de una línea. Posteriormente, se calentó el miembro bajo las mismas condiciones de calentamiento, manteniendo el miembro en los mismos ángulos de inclinación que en el caso anterior i). Los estados de relleno de la espuma formada a partir de la composición de inyección se presentan en la Tabla 2. En la Tabla 2, "Y" significa el relleno completo y "N" significa que el relleno es incompleto como se muestra en la Figura 1(1), en el caso de no usar material de retención, o de que la composición A de inyección de pasta y la composición B de inyección de retención de pasta presenten considerablemente las mismas tasas de curado de forma que la composición de inyección de retención de pasta no curada fluya a medida que la composición de inyección de pasta se comba, resultando, de este modo, el relleno
30 incompleto.

Tabla 2

Ángulo (grados)	Cantidad aplicada (cc)	Sin material de retención	Con material de retención		
			Ej.		Ej. Comp.
			1	1	2
45	30	Y	Y	--	--
	45	Y	Y	--	--
90	30	N	Y	N	N
	45	N	Y	Y	Y
135	30	N	Y	--	--
	45	N	Y	--	--

35 iii) Se trató un miembro que se muestra en la Figura 2 que tenía unos tamaños de W = 60 mm, H = 50 mm y L = 300 mm y de este modo un área de corte transversal grande de la misma forma que en el punto ii) anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Angulo (grados)	Cantidad aplicada (cc)	Sin material de retención	Con material de retención		
			Ej. Comp.		
			Ej. 1	1	2
45	30	N	Y	--	--
	45	Y	Y		
90	30	N	N	N	N
	45	N	Y	N	N
135	30	N	N	--	--
	45	N	Y		

5 La composición de inyección de pasta y las composiciones de inyección de retención (Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 1 y 2) se sometieron a análisis de comportamiento de formación de gel (composiciones de inyección de retención de pasta) por medio de medición de viscoelasticidad dinámica, o a análisis de comportamiento de formación de espuma (composición de inyección de pasta) por medio de calorimetría de barrido diferencial. Los resultados se muestran en la Figura 4.

10 De acuerdo con los resultados de la Figura 4, la composición de inyección de pasta comenzó a formar espuma alrededor de 120 °C, mientras que los comportamientos de formación de gel de las composiciones de inyección de retención de pasta del Ejemplo 1 y de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 fueron los siguientes:

15 En comparación con las composiciones de inyección de retención de pasta de los Ejemplos Comparativos, la formación de gel de la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo 1 acabó antes (temperatura de comienzo de la formación de gel: 77,8 °C, temperatura de finalización de la formación de gel: 86,9 °C). Además, la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo 1 presentó una viscosidad muy elevada (125.000 Pa·s) al final de la formación de gel. Por tanto, el material gelificado de la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo 1 apenas se deformó por medio de la presión de formación de espuma de la composición de inyección de pasta de manera que la primera pudo retener de forma eficaz el flujo de la segunda.

25 Por el contrario, aunque la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo Comparativo 1 presentó la misma temperatura de comienzo de la formación de gel (81,9 °C) y la misma temperatura de finalización de la formación de gel (87 °C) que la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo 1, presentó una viscosidad menor al final de la formación de gel (29.700 Pa·s). Por consiguiente, el material gelificado de la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo Comparativo 1 se deformó por medio de la presión de formación de espuma de la composición de inyección de pasta, de manera que la primera no pudo retener el flujo de la segunda. Aunque la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo Comparativo 2 presentó una viscosidad suficientemente elevada (101.000 Pa·s) al final de la formación de gel, presentó una temperatura de comienzo de la formación de gel elevada (111,9 °C) y una temperatura de final de la formación de gel elevada (133 °C). De este modo, la formación de gel no pudo completarse antes del comienzo de la formación de espuma de la composición de inyección de pasta y la composición de inyección de retención de pasta del Ejemplo Comparativo 2 se deformó por medio de la presión de formación de espuma de la composición de inyección de pasta.

35 De acuerdo con la presente invención descrita anteriormente, cuando la composición de inyección de retención de pasta anterior se usa en el método de la presente invención, no se puede rellenar completamente una sección cerrada de una parte de carrocería de un automóvil, que presenta un área de corte transversal elevada, con una composición convencional de inyección para termo-soplado en forma de pasta, puede rellenarse por completo con la composición de inyección de pasta de la presente invención ya que se puede evitar de manera eficaz el combado de la composición de inyección de pasta durante el calentamiento y la formación de espuma de la composición de inyección de pasta mediante el uso de la composición de inyección de retención de pasta.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de inyección para termo-soplado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática, que comprende un caucho parcialmente reticulado, un caucho no vulcanizado, un agente de reticulación, un plastificante, una resina termoplástica, una resina epoxi y uno de sus agentes de curado latente, y un agente de soplado, comprendiendo dicha composición, basándose en todo el peso de la composición, de 1 a 10 % en peso del caucho parcialmente reticulado, de 1 a 10 % en peso del caucho no vulcanizado, de 0,01 a 5 % en peso del agente de reticulación, de 30 a 50 % en peso del plastificante, de 1 a 15 % en peso de la resina termoplástica, de 0,5 a 10 % en peso de la resina epoxi, de 0,05 a 5 % en peso del agente de curado latente y de 1 a 10 % en peso del agente de soplado, presentando la composición una viscosidad de 30 a 500 Pa·s (a 20 °C) y una temperatura de comienzo de soplado de al menos 100 °C.
2. Un método para inyectar y aislar frente al sonido una sección cerrada de una parte de la carrocería de un automóvil que comprende las etapas de:
- aplicar la composición de inyección para termo-soplado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática de acuerdo con la reivindicación (1) anterior a una sección cerrada de una parte de carrocería de un automóvil que tiene un bastidor de sección cerrada, que se moldea por presión en una etapa de soldadura de la carrocería de una línea de fabricación de un automóvil, antes del montaje de la parte de la carrocería, someter la parte de la carrocería del automóvil que presenta la composición de inyección para termo-soplado aplicada sobre la misma a un pre-tratamiento y una etapa de revestimiento por electro-deposición, y calentar y someter a soplado la composición de inyección bajo condiciones de secado térmico en un horno de electro-deposición, durante una etapa de revestimiento por electro-deposición, con el fin de rellenar la sección cerrada con una pared de aislamiento formada por el material en forma de espuma de la composición de inyección,
- en el que se aplica una composición de inyección de retención apta para termo-curado, en forma de pasta de tipo de inyección automática, en posición adyacente a la composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta o a una distancia de la composición de inyección, evitando de este modo el combado de la composición de inyección por medio de la composición de inyección de retención en forma de gel cuando la pared de aislamiento formada a partir de la composición de inyección rellena de forma insuficiente la sección cerrada, debido al combado de la composición de inyección apta para termo-soplado durante el calentamiento y el soplado.
3. El método de acuerdo con la composición 2, en el que dicha composición de inyección de retención, apta para termo-curado, en forma de pasta y de tipo de inyección automática comprende un caucho parcialmente reticulado, un plastificante, una resina termoplástica, y de manera opcional una resina epoxi y uno de sus agentes de curado latente.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en el que dicha parte de la carrocería de automóvil que tiene un bastidor de sección cerrada es un soporte A, un soporte B, un soporte C, un paso de rueda (alojamiento para rueda) o un estribo lateral.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que dicha composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta y de tipo de inyección automática es la composición de inyección para termo-soplado en forma de pasta de la reivindicación 1.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que dicha composición de inyección de retención apta para termo-curado en forma de pasta comprende, en base al peso total de la composición, de 1 a 15 % en peso de caucho parcialmente reticulado, de 20 a 40 % en peso del plastificante, de 5 a 20 % en peso de la resina termoplástica, 10 % en peso o menos de la resina epoxi y 5 % en peso o menos de uno de sus agentes de curado latentes, y que presenta una viscosidad de 30 a 500 Pa·s (a 20 °C).
7. El método de la reivindicación 3, en el que dicha composición de inyección de retención apta para termo-curado en forma de pasta de tipo de inyección automática comprende, en base al peso total de la composición, de 1 a 15 % en peso de caucho parcialmente reticulado, de 20 a 40 % en peso de plastificante, de 5 a 20 % en peso de la resina termoplástica, 10 % en peso o menos de la resina epoxi y 5 % en peso o menos de uno de sus agentes de curado latentes, y que presenta una viscosidad de 30 a 500 Pa·s (a 20 °C), una temperatura de comienzo de la formación de gel de 90 °C o menos y una viscosidad tras la formación de gel de al menos 100.000 Pa·s.
8. Una estructura rellena y aislada frente al sonido que comprende una parte de la carrocería de un automóvil que tiene un bastidor de sección cerrada, que se rellena y se aísla frente al sonido por medio del método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6.

Fig. 1

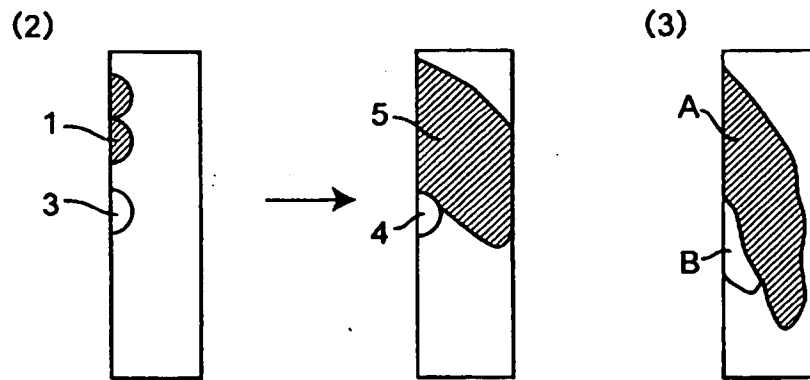
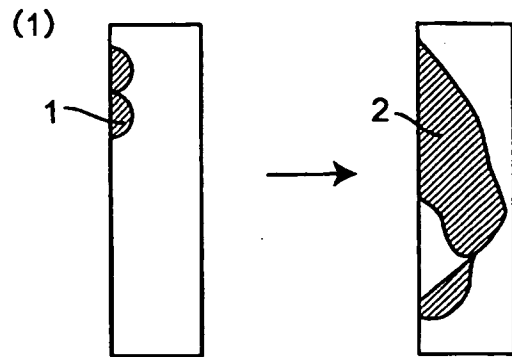


Fig. 2

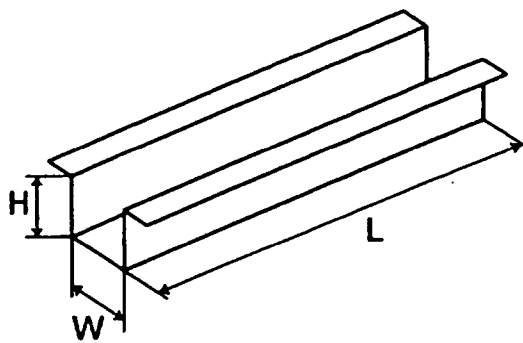


Fig. 3

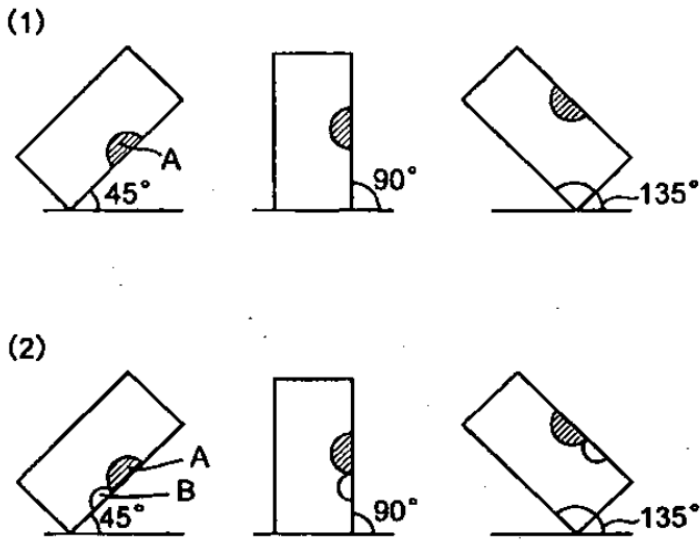
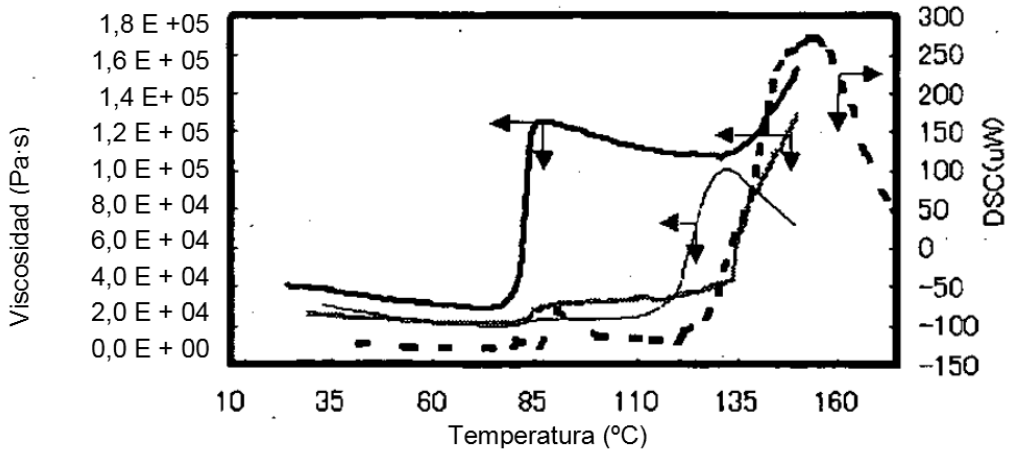


Fig. 4



Composición de inyección de retención de pasta ----- Ejemplo 1 (viscoelasticidad dinámica, viscosidad)
 Composición de inyección de retención de pasta ----- Ej. Comp. 1 (viscoelasticidad dinámica, viscosidad)
 Composición de inyección de retención de pasta ----- Ej. Comp. 2 (viscoelasticidad dinámica, viscosidad)
 Composición de inyección de pasta -----Ejemplo 1 (DSC)