

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 108**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008 E 08862194 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2220162**

54 Título: **Composiciones amortiguadoras de vibraciones**

30 Prioridad:

14.12.2007 GB 0724378

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2013

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M CENTER POST OFFICE BOX 33427
SAINT PAUL, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

ELGIMIABI, SOHAIB

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 406 108 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

Composiciones amortiguadoras de vibraciones.

Referencia a solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio del documento GB 0724378.5, presentado el 14 de diciembre de 2007, cuya descripción se incorpora como referencia en su totalidad en el presente documento.

Campo técnico

Las composiciones y procedimiento para preparar estas composiciones proporcionados en el presente documento se refieren a composiciones amortiguadoras de vibraciones basadas en resinas epoxídicas.

Antecedentes

10 Muchos vehículos de transporte, dispositivos o aparatos electrónicos y maquinaria están sometidos a ruido y vibración debido a los entornos en los que están dispuestos o se usan. Dicho ruido y vibración pueden presentar problemas en su uso o funcionamiento y pueden ser molestos o perjudiciales para los usuarios de tales dispositivos o aparatos. Por tanto, existe una necesidad de reducir el impacto de dicho ruido y vibración en los aparatos, dispositivos y usuarios de los mismos. En muchas aplicaciones, el ruido y la vibración se reducen colocando en, o
15 fijando a tales vehículos o dispositivos amortiguadores de dilatación. Los amortiguadores de dilatación normalmente son soportes elásticos de material compuesto que tienen en un lado un adhesivo sensible a la presión o de aplicación en estado fundido. Estos se aplican al sustrato que vibra. Tales placas son difíciles de fijar a, o conformar alrededor de partes de forma irregular.

20 Como alternativa a los soportes elásticos se han usado composiciones de resinas termoendurecibles. En el documento WO 99/16840 se ha descrito una composición de resina epoxídica que tiene buenas propiedades amortiguadoras de vibraciones. Sin embargo, de acuerdo con el documento WO 02/50184, solo se observaron buenos valores de amortiguación de vibraciones en un intervalo de temperaturas muy estrecho. Para aumentar el intervalo de temperaturas se deben usar cargas específicas que tienen una elevada relación de aspecto o una estructura laminar. Para aumentar el intervalo de temperatura, el documento WO 02/50184 describe el uso de
25 composiciones alternativas de resina que comprenden resinas epoxídicas y un interpolímero termoplástico.

Compendio

30 Existe todavía una necesidad de composiciones que tengan propiedades amortiguadoras de vibraciones, no solo en un intervalo de temperaturas mayor de 30 °C, sino también que tengan buena resistencia mecánica en un intervalo de temperaturas mayor, por ejemplo, de temperatura ambiente hasta aproximadamente 100 °C. Tales buenas propiedades mecánicas son particularmente deseadas cuando se emplean las composiciones amortiguadoras de vibraciones en la industria del transporte, tales como la industria de aeronaves, barcos o embarcaciones a motor, en las que los componentes a los que se han aplicado las composiciones amortiguadoras pueden estar sometidos a diversas temperaturas y/o fuerzas mecánicas.

35 Por otro lado, en particular en la industria del transporte pero también en otras aplicaciones, existe una continua necesidad de reducir el peso para ahorrar costes en combustible. Por tanto, se desean composiciones amortiguadoras de vibraciones que tengan una baja densidad pero que mantengan buena amortiguación de vibraciones y resistencia mecánica en un intervalo de temperaturas comparativamente amplio.

40 Por tanto, existe una necesidad de composiciones amortiguadoras de vibraciones que se puedan inyectar o extrudir o que se puedan preparar a partir de composiciones precursoras que se puedan inyectar o extrudir en un intervalo de temperaturas comparativamente amplio, mayor que la temperatura ambiente y que además tengan una baja densidad.

45 Se ha encontrado ahora que se pueden preparar composiciones amortiguadoras de vibraciones eficaces de baja densidad, preferentemente una densidad menor de 0,9 g/cm³, pero que mantienen buenas propiedades amortiguadoras de vibraciones y resistencia mecánica (por ejemplo, módulo de Young mayor de 10 MPa) en un amplio intervalo de temperaturas, preferiblemente de temperatura ambiente hasta al menos aproximadamente 100 °C, con composiciones que comprenden una mezcla de resinas epoxídicas flexibles y rígidas, agentes de curado para la reticulación de las resinas epoxídicas y una combinación de partículas esféricas huecas.

50 Por tanto, a continuación se proporciona una composición de precursor curable para preparar una composición amortiguadora de vibraciones que tiene una densidad menor de 0,9 g/cm³, comprendiendo dicha composición de precursor

- (i) una o más resinas epoxídicas rígidas,
- (ii) una o más resinas epoxídicas flexibles,

(iii) un primer conjunto de microesferas orgánicas huecas,

(iv) un segundo conjunto de microesferas inorgánicas huecas, teniendo las microesferas del primer conjunto una composición diferente de las microesferas del segundo conjunto y,

un agente de curado que puede reticular las resinas epoxídicas rígida y flexible.

5 Se proporciona también una composición amortiguadora de vibraciones que puede obtenerse curando la composición de precursor descrita antes. Además, se proporciona un procedimiento de preparación de una composición amortiguadora de vibraciones que comprende

a) disponer una composición de precursor,

b) poner en contacto la composición de precursor con una superficie,

10 c) curar la composición de precursor.

Adicionalmente, se proporciona un artículo que comprende una composición amortiguadora de vibraciones.

Aun en otro aspecto, se proporciona el uso de composiciones para amortiguar vibraciones de componentes que vibran tales como, por ejemplo, un vehículo a motor, un vehículo con motor de chorro o un ventilador de una aventadora o su bastidor.

15 Descripción detallada

Las propiedades amortiguadoras de vibraciones de una composición polimérica se pueden medir por análisis térmico dinámico (DMTA). Se aplica una fuerza oscilante a una muestra dada a diversas temperaturas y se mide el desplazamiento resultante y/o la absorción de energía por la muestra. Midiendo el lapso de tiempo en el desplazamiento comparado con la fuerza aplicada es posible determinar las propiedades amortiguadoras del material. El lapso de tiempo se describe como la tangente del lapso de fase expresado como "factor de pérdida" o "tan delta". El factor de pérdida depende de la temperatura. Cuando se representa el factor de pérdida frente a la temperatura, la gráfica tiene un valor máximo a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición polimérica. Por tanto, se ha presentado el "valor máximo del factor de pérdida", que es el factor de pérdida a la T_g de la composición polimérica. Modificando las proporciones de los ingredientes o añadiendo plastificante se puede influir en la T_g de la composición, es decir, la composición puede ser adaptada con precisión a la temperatura a la cual la composición alcanza la máxima amortiguación de vibraciones. El máximo en una representación del factor de pérdida frente a la temperatura puede ser un pico estrecho puntiagudo. Esto significa que las propiedades amortiguadoras pueden ser satisfactorias únicamente en un estrecho intervalo de temperatura. Sin embargo, si se desean unas buenas propiedades amortiguadoras de vibraciones en un amplio intervalo de temperatura, una representación del factor de pérdida frente a la temperatura mostrará un máximo ancho y no puntiagudo. Se hace referencia a la "anchura" de dicho máximo como la amplitud de la temperatura en el máximo del factor de pérdida. Se considera que un factor de pérdida mayor de 0,2 representa buenas propiedades amortiguadoras de vibraciones. Por tanto, se desea proporcionar composiciones que tengan una ancha amplitud de la temperatura alrededor del máximo del factor de pérdida en la que el factor de pérdida todavía alcanza un valor igual o superior a 0,2. A mayor amplitud de la temperatura más ancho es el intervalo de temperatura en el que la muestra tiene un comportamiento amortiguador suficiente. Preferiblemente, la amplitud de la temperatura en el máximo del factor de pérdida en la que el máximo del factor de pérdida alcanza un valor igual o superior a 0,3 es mayor de 40 °C.

La temperatura de transición vítrea y, por tanto, el máximo efecto amortiguador se pueden ajustar modificando la proporción de los componentes, en particular, la proporción de resinas epoxídicas flexible a rígida y/o añadiendo otros polímeros, los denominados plastificantes. La composición amortiguadora de vibraciones puede tener de forma típica una temperatura de transición vítrea (determinada por DMTA) mayor de aproximadamente 20 °C. La temperatura de transición vítrea puede ser menor de 120 °C o menor de 100 °C. De forma típica, la temperatura de transición vítrea varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 °C.

Las composiciones proporcionadas en el presente documento tienen un intervalo comparativamente amplio en el que proporcionan buena amortiguación de vibraciones y, por tanto, pueden ser adecuadas para sustratos que vibran sometidos a temperaturas de operación variables, por ejemplo, de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 °C, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 °C.

A pesar de su baja densidad, las composiciones pueden tener suficiente resistencia mecánica como se expresa por un módulo de Young de al menos 10 MPa, medido por DMTA, preferiblemente en un intervalo de temperatura de al menos de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 °C.

Las composiciones amortiguadoras de vibraciones se obtienen curando una composición de precursor. Las composiciones de precursor son, de forma típica, extrudibles o inyectables. Estas pueden tener una velocidad de extrusión de al menos aproximadamente 30, preferiblemente 40 g/min a través de una abertura de 4 mm a una presión de 5×10^5 Pa. Las composiciones de precursor, o cada parte de la composición de precursor en el caso de

una composición bicomponente, pueden tener, por ejemplo, una viscosidad Brookfield a 25 °C de aproximadamente 40 a aproximadamente 700 Pa.s.

5 Las composiciones de precursor están basadas en resinas epoxídicas curables. Estas comprenden al menos una resina epoxídica rígida y al menos una resina epoxídica flexible, una combinación de partículas esféricas huecas (microesferas) de diferente naturaleza química y un agente de curado para la reticulación de las resinas epoxídicas, para formar la composición amortiguadora de vibraciones. Las resinas epoxídicas flexible y rígida son, de forma típica, dos resinas separadas, que pueden reticularse entre sí tras el curado. Sin embargo, también se contempla que las resinas epoxídicas flexible y rígida en la composición de precursor puedan estar comprendidas en una resina, es decir, dicha resina puede tener componentes epoxídicos flexibles y rígidos.

10 Se ha encontrado que se pueden preparar composiciones que tienen propiedades amortiguadoras de vibraciones mejoradas (que tienen un máximo del factor de pérdida mayor de 0,5 y una amplitud de la temperatura en el factor de pérdida en la cual el factor de pérdida es al menos 0,2 de al menos 30 °C, preferiblemente, al menos 40 °C) mediante el curado de composiciones de precursor curables (termoendurecibles) proporcionadas en el presente documento.

15 Se ha encontrado también que se pueden preparar composiciones que tienen propiedades amortiguadoras de vibraciones mejoradas (que tienen un máximo del factor de pérdida mayor de 0,5 y una amplitud de la temperatura en el factor de pérdida en la cual el factor de pérdida es al menos 0,2 de al menos 30 °C, preferiblemente, al menos 40 °C) y que tienen una densidad menor de 0,9 g/cm³ o menor de 0,7 g/cm³, preferiblemente, menor de 0,6 g/cm³, mediante el curado de composiciones de precursor curables (termoendurecibles) proporcionadas en el presente documento.

20 Se ha encontrado además que se pueden preparar composiciones que tienen propiedades amortiguadoras de vibraciones mejoradas (que tienen un máximo del factor de pérdida mayor de 0,5 y una amplitud de la temperatura en el factor de pérdida en la cual el factor de pérdida es al menos 0,2 de al menos 30 °C, preferiblemente, al menos 40 °C) y que tienen una densidad menor de 0,9 g/cm³ o menor de 0,7 g/cm³, preferiblemente, menor de 0,6 g/cm³, y que tienen un módulo de Young de al menos 10 MPa a una temperatura de 100 °C mediante el curado de composiciones de precursor curables (termoendurecibles) proporcionadas en el presente documento.

25 La composición de precursor puede ser una composición en dos partes o una composición en una parte. En una composición en dos partes, la primera parte comprende de forma típica un agente de curado y la segunda parte comprende de forma típica la resina epoxídica, estando separada la segunda parte de la primera parte. Las proporciones de primera parte y segunda parte se eligen de modo que las cantidades molares de agente de curado y resina epoxídica estén en un intervalo en el que se produzca la reticulación de la resina epoxídica. La combinación de los dos componentes inicia el procedimiento de curado. Preferiblemente, el agente de curado puede iniciar el curado a temperatura ambiente. En una composición de un componente, el curado se inicia sometiendo la formulación a elevadas temperaturas, seleccionándose el agente de curado de forma tal que esencialmente no se produce reticulación a la temperatura de almacenamiento, que de forma típica es la temperatura ambiente (25 °C).

30 Preferiblemente, la composición de precursor es una composición de dos partes.

35 Los ingredientes de las composiciones de precursor y, por consiguiente, también las composiciones amortiguadoras de vibraciones que pueden obtenerse a partir de las composiciones de precursor se describen con más detalle a continuación.

40 Resinas epoxídicas

Las resinas epoxídicas son polímeros obtenidos por polimerización a través de la reacción de apertura del anillo de un compuesto orgánico que tiene un anillo oxirano (epóxidos). Tales materiales incluyen epóxidos poliméricos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Los materiales adecuados tienen al menos dos grupos epoxi reactivos, es decir, polimerizables o reticulables, preferiblemente terminales, por molécula. De forma típica, las resinas epoxídicas se preparan polimerizando monómeros que contienen grupos epoxi. Monómeros adecuados son, de forma típica, los productos de reacción de una epihalohidrina con un hidrocarburo polihidroxiado proporcionando éteres mono-, bi- o poliglicídlicos.

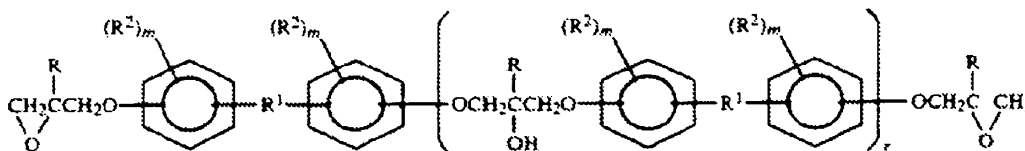
Resinas epoxídicas rígidas

50 Tal como se usa en el presente documento, resinas epoxídicas rígidas son resinas epoxídicas que comprenden unidades de repetición derivadas de éteres glicídlicos de fenoles o fenoles polinucleares incluyendo sus derivados. Ejemplos incluyen éteres mono-, di- o poliglicídlicos de p,p'-dihidroxi-dibencilo, p,p'-dihidroxi-fenilsulfona, p,p'-dihidroxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-fenilsulfona, p,p'-dihidroxi-benzofenona, 2,2-dihidroxi-1,1-dinaftilmetano y los isómeros 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' y 4,4' de dihidroxi-difenilmetano, dihidroxi-difenildimetilmetano, dihidroxi-difenilmetilpropilmetano, dihidroxi-difenilmetilpropilmetano, dihidroxi-difeniltolilmetano, dihidroxi-difenilpropilfenilmetano, dihidroxi-difenilbutilfenilmetano, dihidroxi-difeniltolilmetano, dihidroxi-difenildiciclohexilmetano, dihidroxi-difenilciclohexano, mezclas o combinaciones de los mismos. Ejemplos preferidos incluyen éteres glicídlicos o diglicídlicos de bisfenol A, bisfenol

F, mezclas o combinaciones de los mismos.

Tales éteres glicídicos se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar los arenos funcionalizados con hidroxí correspondientes con un exceso de epiclorhidrina.

Ejemplos típicos de resinas epoxídicas rígidas incluyen las representadas por la fórmula general (I):



5

en la que

R representa H, alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo,

R¹ es, en cada aparición, independientemente, un alquileo C₁-C₃ (por ejemplo, propileno, 1-metiletileno o 1,1-dimetilmetileno), un enlace directo o carbonilo,

10 R² es, en cada aparición, independientemente, H, o un alquilo, tal como un alquileo C₁-C₃,

m es, por separado, en cada aparición, un número entero de 0 a 3

r puede ser 0 o un número entero >0 y se elige de modo que se pueda alcanzar el peso molecular de la resina deseado.

15 Ejemplos de resinas epoxídicas rígidas disponibles de forma comercial basadas en el éter diglicídico de bisfenol A incluyen las disponibles con los nombre comerciales de EPON 828, EPON 1001, EPON 1310 y EPON 1510 de Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Alemania, y DER-331, DER-332 y DER-334 disponibles de Dow Chemical Co. Resinas comerciales basadas en el éter diglicídico de bisfenol F incluyen, por ejemplo, EPICLON 830 disponible de Dainippon Ink and Chemicals, Inc. Resinas basadas en mezclas de bisfenol A y F están disponibles de forma comercial, por ejemplo, como EPIKOTE 232 de Resolution Performance Products.

20 Las resinas epoxídicas rígidas tienen un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 170 a aproximadamente 10000, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 3000 g/mol.

La resina epoxídica rígida puede ser un sólido, una pasta o un líquido a temperatura ambiente (25 °C) o puede ser un sólido o pasta dispersados en una resina epoxídica líquida.

25 Las resinas epoxídicas rígidas están presentes, de forma típica, en la composición en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 40% en peso, basado en el peso total del precursor o composición amortiguadora de vibraciones.

Resinas epoxídicas flexibles

30 Tal como se usa en el presente documento, resinas epoxídicas flexibles son resinas epoxídicas que comprenden unidades de repetición derivadas de monómeros que tienen dos restos epóxido separados entre sí por al menos un grupo separador. El grupo separador puede ser una cadena alquilo, alcoxi o polioxilalquilo, que tiene al menos 6 o al menos 7 átomos de cadena lineal. La cadena puede estar no sustituida o sustituida con uno o más grupos alquilo cíclico, alquiloxi o polioxilalquilo, lineales o ramificados, iguales o distintos. Preferiblemente, el número de sustituyentes es menor que el número de átomos de cadena.

35 La cadena, al menos en parte de su longitud, preferiblemente en toda su longitud, puede girar libremente, es decir, es flexible. Por tanto, se hace referencia a las resinas epoxídicas como resinas epoxídicas "flexibles".

Las resinas epoxídicas flexibles pueden ser alifáticas o aromáticas.

40 Las resinas epoxídicas flexibles alifáticas comprenden unidades de repetición derivadas de monómeros que comprenden al menos dos grupos epoxi o grupos éter glicídico separados por una cadena alquilo, alcoxi o polioxilalquilo, que tiene al menos 6 o al menos 7 grupos de cadena (lineal). En algunas realizaciones, el grupo separador puede contener menos de 30 o menos de 20 o menos de 15 átomos de cadena lineal. Se prefieren las cadenas alcoxi o polioxilalquilo. Ejemplos típicos incluyen éter glicídicos o éter diglicídicos de polioxilpolioles tales como, por ejemplo, polioxilalquilenglicoles o alcanodioles, etc.

Las resinas epoxídicas flexibles alifáticas pueden describirse de forma general por la fórmula (II):

E1-R-E2

(II),

en la que

E1 y E2, independientemente uno de otro representan un epóxido o un éter glicidílico y R representa un grupo separador que es una cadena alquilo, alcoxi o polioxilalquilo, que tiene al menos 6 o al menos 7 átomos de carbono de cadena (lineal).

- 5 Preferiblemente, R es un alcoxi o polioxilalquilo tal como, por ejemplo, un grupo que contiene uno o más unidades etilenoxi o propilenoxi o combinaciones de los mismos.

Las resinas epoxídicas flexibles aromáticas comprenden unidades de repetición derivadas de monómeros que comprenden al menos dos grupos éter glicidílico aromáticos o un grupo éter glicidílico aromático y un grupo éter glicidílico separados por un grupo separador, siendo el grupo separador una cadena alquilo, alcoxi o polioxilalquilo que tiene al menos 6 o al menos 7 grupos de cadena (lineal).

Las resinas epoxídicas flexibles aromáticas pueden describirse de forma general por la fórmula (III):

E3-R-E4

(III),

en la que

- 15 E3 y E4, independientemente uno de otro representan un grupo epoxi, un grupo éter glicidílico o un grupo aromático que tiene un resto epoxi o éter glicidílico y en la que al menos uno de E3 y E4, preferiblemente ambos, representa un grupo aromático que tiene un resto epoxi, tal como un grupo éter glicidílico.

Grupos aromáticos que tienen restos epoxi, tales como grupos éter glicidílico incluyen, por ejemplo, grupos éter glicidílico fenilo, que pueden estar o no estar sustituidos, tales como, por ejemplo, aunque sin quedar limitados a los mismos, éteres glicidílicos de p,p'-dihidroxi-dibencilo, p,p'-dihidroxi-fenilsulfona, p,p'-dihidroxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-fenilsulfona, p,p'-dihidroxi-benzofenona, 2,2-dihidroxi-1,1-dinaftilmetano y los isómeros 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' y 4,4' de dihidroxidifenilmetano, dihidroxidifenildimetilmetano, dihidroxidifeniletilmetilmetano, dihidroxidifenilmetilpropilmetano, dihidroxidifeniletilfenilmetano, dihidroxidifenilpropilfenilmetano, dihidroxidifenilbutilfenilmetano, dihidroxidifeniltoliletano, dihidroxidifeniltolilmetilmetano, dihidroxidifenildiciclohexilmetano, dihidroxidifenilciclohexano o combinaciones de los mismos.

- 25 R representa un grupo separador que es una cadena alquilo, alcoxi o polioxilalquilo, que tiene al menos 6 o al menos 7 átomos de carbono de cadena (lineal).

Las resinas epoxídicas flexibles se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar los compuestos hidroxilados alifáticos correspondientes con un exceso de epiclorhidrina como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 5,308,895.

- 30 Las resinas epoxídicas flexibles aromáticas están disponibles de forma comercial de, por ejemplo, Cardolite Corporation, Newark, NJ, EEUU, tal como, por ejemplo, como Cardolite NC 514.

Las resinas epoxídicas flexibles pueden estar presentes, de forma típica, en las composiciones en cantidades de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de la composición de precursor o amortiguadora.

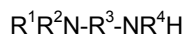
35 Agentes de curado (endurecedores)

La formulación comprende además un agente de curado capaz de curar (reticular) las resinas epoxídicas. El agente de curado puede ser cualquier agente de curado que pueda reticular (curar) las resinas epoxídicas y es conocido por un experto en la técnica. Preferiblemente, el agente de curado es capaz de reticular a temperatura ambiente o a temperaturas superiores a la temperatura ambiente (25 °C). Ejemplos incluyen agentes de curado terminados en amina (aminas primarias) pero también aminas secundarias. Tales aminas incluyen alquilos, poliéteres, alquilaminas lineales o ramificados que contienen grupos amina primario y/o secundario y también polímeros terminados en amina que contienen grupos aromáticos en su estructura principal. Preferiblemente, el agente de curado tiene un peso molecular mayor de aproximadamente 150 g/mol, por ejemplo de 200 a 700 g/mol. De forma típica, el agente de curado tiene un peso molecular menor de 3000 g/mol.

- 45 Como agentes de curado también se pueden usar anhídridos, incluyendo dianhídridos, y ciandiamidas o diciandiamidas y derivados de los mismos. La elección del agente de curado puede determinar si la composición es una composición de una parte o de dos partes y la temperatura óptima de curado de la composición.

Para una composición de dos componentes se usan de forma típica agentes de curado de aminas primarias o secundarias o anhídrido. Para una formulación de un componente se puede usar un agente de curado de cianamida o dicianamida.

Ejemplos de agente de curado adecuados incluyen aquellos de acuerdo con la fórmula general



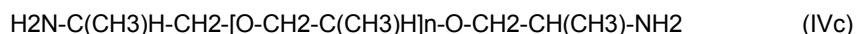
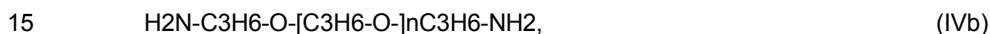
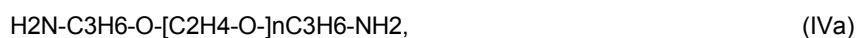
(IV)

en la que R^1 , R^2 y R^4 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado o un resto polioxialquilo lineal o ramificado.

5 Los restos R^1 , R^2 , R^4 pueden contener un hidrocarburo que tenga de aproximadamente 1 a 25 átomos de carbono o un poliéter que tenga de 3 a 25 átomos de carbono. Preferiblemente, uno o más, preferiblemente dos, y lo más preferiblemente todos los R^1 , R^2 y R^4 son hidrógeno.

10 R^3 representa un grupo alquilo, alquilamina, poliaminoalquilo, poliamidoalquilo, alquiléter o polioxialquilo lineal o ramificado. Preferiblemente, R^3 es un poliéter y el agente de curado es una polieteramina o una polieterdiamina, incluyendo las polieteraminas que pueden derivarse de óxido de polipropileno u óxido de polietileno. R^3 también puede ser una poliamidoamina o una poliamidodiamina, incluyendo las que pueden derivarse de la reacción de un ácido carboxílico dímero o trímero con una polieteramina.

Polieteraminas adecuadas incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, las que corresponden a la fórmula general



siendo n 1 y 34 (incluidos), tal como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, o de 1 a 2 (tal como por ejemplo 1,5 o 1,7), de 2 a 3 (tal como por ejemplo 2,5 o 2,7), de 3 a 4 (por ejemplo, 3,5 o 3,7), de 4 a 5 (por ejemplo, 4,5 o 4,7), o siendo n 31, 32, 33 o de 31 a 33.

20 También pueden ser adecuadas combinaciones de agentes de curado, por ejemplo, una combinación de dos o más polieterdiaminas.

Ejemplos de agentes de curado comerciales adecuados incluyen (aunque sin quedar limitados a los mismos) los disponibles con el nombre comercial PC AMINE DA de Nitroil, Alemania o JEFFAMINE de Huntsman, Bélgica.

25 De forma típica, el agente o agentes de curado pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 25% en peso, basado en la cantidad total de la composición de precursor o la composición amortiguadora de vibraciones.

Catalizadores de curado

30 La composición puede comprender además un catalizador para la reacción de una resina epoxídica con un compuesto de curado de epoxi para acelerar el proceso de curado. Tales catalizadores son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen catalizadores orgánicos, tales como ureas, imidazoles, y catalizadores inorgánicos tales como trihaluros de boro (por ejemplo, trifluoruro de boro) o catalizadores de sales metálicas. Se prefieren los catalizadores de sal metálica. Catalizadores de sal metálica adecuados incluyen sales de metales del grupo I, metales del grupo II o de lantánidos, en los que el anión se selecciona de nitratos, yoduros, tiocianatos, triflato, alcóxidos, percloratos y sulfonatos. Siendo preferidos nitratos, yoduros, tiocianatos, triflato y sulfonatos, incluyendo sus hidratos y siendo particularmente preferidos nitratos, incluyendo sus hidratos, tal como, por ejemplo, nitratos de calcio.

El metal del grupo I preferido (catión) es litio y los cationes metálicos del grupo II preferidos son calcio y magnesio, siendo calcio especialmente preferido. Conforme a esto, sales de catalizadores preferidas son nitrato de lantano, triflato de lantano, yoduro de litio, nitrato de litio, nitrato de calcio y sus hidratos correspondientes.

40 La cantidad de catalizador usada puede variar dependiendo de la reactividad deseada (velocidad de curado) y la estabilidad al almacenamiento. Preferiblemente, el catalizador está presente en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso de la composición amortiguadora de vibraciones o el peso total de la formulación de precursor.

45 Para la mayoría de las aplicaciones el catalizador metálico se usará de aproximadamente 0,05 a menos de 15 partes en peso, basado en el peso total de la composición total. En general, se pueden usar catalizadores no metálicos en cantidades de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso total de la composición total.

El catalizador puede estar presente en la parte A o en la parte B o en ambas de una composición de precursor de dos componentes.

Plastificantes

50 Las composiciones pueden comprender además plastificantes para modificar la temperatura de transición vítrea de la formulación. Los plastificantes se pueden usar de este modo para cambiar el máximo del factor de pérdida a

- intervalos de temperatura a los cuales se desea la máxima amortiguación de vibraciones. Plastificantes adecuados son compuestos poliméricos que son compatibles con las resinas epoxídicas. Ejemplos típicos incluyen poliéster polioles, poliolefinas tales como copolímeros de etileno propileno, etc. De forma típica, los plastificantes tienen una viscosidad mayor de aproximadamente 1000 cps a 25 °C. Los plastificantes pueden tener valores de viscosidad a 25 °C de aproximadamente 1000 cps hasta los valores que son típicos para pastas. Los plastificantes pueden estar presentes en una cantidad de 1 a 15% en peso, basado en la cantidad total de la composición total.

Cargas esféricas

- Las composiciones comprenden además una combinación de cargas esféricas o esencialmente esféricas (microesferas). Esencialmente esférico significa que las partículas no son esferas perfectas pero que todavía pueden describirse como esferas. Las cargas esféricas son huecas. Estas pueden ser inorgánicas u orgánicas. "Hueca" significa que las esferas no son sólidas. Las esferas huecas pueden, por ejemplo, contener vacío, un gas o una mezcla de gases o un líquido o una mezcla de líquidos o una mezcla de uno o más gases y uno o más líquidos.

Microesferas inorgánicas:

Las cargas esféricas del segundo conjunto son microesferas inorgánicas.

- La envuelta de tales microesferas inorgánicas se puede seleccionar de una diversidad de materiales inorgánicos tales como óxidos metálicos o carbón, incluyendo, a modo de ejemplo, vidrio o cerámicos, etc.

- Preferiblemente, las microesferas inorgánicas forman polvos fluidos. Preferiblemente, estos tienen un tamaño de partículas relativamente homogéneo. El tamaño medio de partículas varía de forma típica de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 μm , preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 μm y, más preferiblemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 μm . Las microesferas inorgánicas presentan una densidad menor de aproximadamente 0,5 g/cm^3 , más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,45 g/cm^3 y, en especial, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,4 g/cm^3 .

- Las microesferas inorgánicas se seleccionan preferiblemente para que tengan una resistencia al aplastamiento ventajosa de modo que estas soporten esencialmente el procesado del precursor, incluyendo la mezcla y extrusión. Estas se seleccionan preferiblemente de modo que al menos el 85% y, más preferiblemente, al menos el 90% de la cantidad de dichas microesferas incluidas en el precursor soporte la aplicación de una presión de al menos 2500 y, más preferiblemente, de al menos 27579 kPa al precursor.

Las microesferas inorgánicas útiles en la presente invención tienen preferiblemente una superficie externa lisa en lugar de una superficie externa rugosa.

- Microesferas inorgánicas huecas especialmente preferidas incluyen microesferas de vidrio. Las microesferas de vidrio huecas están disponibles de forma comercial, por ejemplo, de 3M Company, St. Paul, Mn, EEUU, con la denominación comercial SCOTCHLITE.

Microesferas orgánicas:

- Las composiciones proporcionadas en el presente documento también contienen microesferas orgánicas en el primer conjunto. Las microesferas son huecas, teniendo "hueca" el mismo significado que se ha descrito antes.

- Las microesferas orgánicas son microesferas poliméricas. Se preparan microesferas poliméricas de polímeros orgánicos, es decir, materiales que comprenden unidades de repetición derivados de monómeros que contienen al menos un enlace carbono-carbono insaturado. Ejemplos típicos de polímeros adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, polímeros o copolímeros de acrilato, polímeros o copolímeros de vinilideno, polímeros o copolímeros de poliacetato, polímeros o copolímeros de poliéster, copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo, copolímeros de acrilato/acrilonitrilo o combinaciones de los mismos.

- El diámetro medio de las microesferas orgánicas varía preferiblemente de 15 a 200 μm y, más preferiblemente, de 20 a 180 μm . De forma típica, las microesferas tienen una baja densidad, de forma típica, una densidad de 0,01 a 0,3 g/cm^3 .

Preferiblemente, las microesferas orgánicas son compresibles. Esto significa que el volumen de microesferas orgánicas compresibles disminuye cuando estas son sometidas a una presión de, por ejemplo, 5×10^5 Pa. Preferiblemente, estas pueden comprimirse de forma elástica, es decir, vuelven esencialmente a su forma y/o tamaño original cuando se retira la presión.

- Las microesferas pueden ser no expandidas o preexpandidas. Un ejemplo de microesferas orgánicas adecuadas son microesferas preexpandidas. Las microesferas orgánicas preexpandidas pueden comprender una envuelta polimérica que comprende, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato o copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo. La envuelta puede encapsular un núcleo que comprende, por ejemplo, aunque sin quedar

limitado a los mismos, vacío, aire, nitrógeno o uno o más hidrocarburos esencialmente gaseosos (a temperatura ambiente).

Microesferas orgánicas preexpandidas están disponibles de forma comercial, por ejemplo, de Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, con la denominación comercial DUALITE.

5 Las cargas esféricas pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 10 por ciento en peso o superior, y más preferiblemente de aproximadamente 15 por ciento en peso o superior, basado en el peso total de la composición de precursor o la composición amortiguadora de vibraciones. Preferiblemente, la carga esférica está presente en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 35% en peso, basado en el peso total de la composición de precursor o la composición amortiguadora de vibraciones.

10 La composición comprende una combinación de microesferas inorgánicas y orgánicas. De forma típica, la composición comprende una cantidad mayor (determinada en % en peso) de microesferas inorgánicas que orgánicas.

De forma típica, las microesferas inorgánicas están presentes en una cantidad de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso y las microesferas orgánicas pueden estar presentes en una cantidad de al menos 1% en peso o al menos 2% en peso y típicamente están comprendidas en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso total de la composición total.

15 Las microesferas pueden ser de tamaños iguales o diferentes. Por ejemplo, un primer conjunto de microesferas puede tener un diámetro medio de partículas de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 105 μm y un segundo conjunto de microesferas puede tener un tamaño medio de partículas de aproximadamente 90 a 200 μm .

20 Las composiciones comprenden una combinación de microesferas inorgánicas y orgánicas. En estas combinaciones, las microesferas orgánicas pueden tener un diámetro mayor (por ejemplo, de aproximadamente 90 a aproximadamente 200 μm , aunque sin quedar limitado a estos) que las microesferas inorgánicas (por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 105, aunque sin quedar limitado a estos).

Coadyuvantes

25 Las composiciones pueden contener uno o más coadyuvantes. Los coadyuvantes pueden ser materiales conocidos usados en la preparación de composiciones que contienen epoxi. Coadyuvantes típicos incluyen cargas minerales, es decir, cargas no esféricas, diluyentes reactivos, promotores de la adhesión, pigmentos (pigmentos inorgánicos u orgánicos incluyendo, pero sin quedar limitados a los mismos, óxido férrico, polvo de ladrillo, negro de carbono, óxido de titanio y similares), retardadores de llama, antioxidantes, etc.

30 Procedimientos de preparación de composiciones amortiguadoras de vibraciones y sus precursores

Las composiciones amortiguadoras de vibraciones se preparan curando una composición de precursor. Preferiblemente, las composiciones de precursor se pueden curar a temperatura ambiente o a temperaturas mayores que la temperatura ambiente (25 °C).

35 Las composiciones de precursor contienen los ingredientes descritos antes. Preferiblemente, la composición de precursor es una composición en dos partes que contiene una parte A que comprende el endurecedor (agente de curado) y un componente B separado que comprende la resina epoxídica flexible y rígida. Las cargas esféricas pueden estar comprendidas en la parte A o en la parte B o en ambas.

40 Los componentes están presentes en cantidades eficaces para proporcionar composiciones de precursor extrudibles. En un sistema en dos partes, ambas partes son preferiblemente extrudibles para permitir la dispensación y mezcla en cartuchos dual Pac. La velocidad de extrusión de cada parte se puede medir usando un cartucho Semco de 300 ml (disponible de PPG Industries, Hamburgo, Alemania) a través de una boquilla de 4 mm de abertura y un presión de 5×10^5 Pa a temperatura ambiente (25 °C). La velocidad de extrusión resultante es, preferiblemente, superior a 40 g/min, más preferiblemente, al menos 45 g/min.

45 Por otro lado, los componentes, en particular las resinas epoxídicas primera y segunda, el agente de curado y las cargas esféricas, están presentes en cantidades eficaces tales que se origine una composición amortiguadora de vibraciones con un máximo de factor de pérdida de al menos 0,4, preferiblemente al menos 0,5. El máximo de factor de pérdida de la composición amortiguadora de vibraciones se da preferiblemente a una temperatura de 30 a 100 °C, más preferiblemente de 55 a 85 °C.

50 La amplitud de la temperatura, a la cual el factor de pérdida es mayor de 0,2, es preferiblemente al menos 30 °C, preferiblemente 40 °C y, más preferiblemente, al menos 45 °C.

Preferiblemente, la composición amortiguadora de vibraciones tiene un módulo de Young en el máximo del factor de pérdida de 70 a 150 MPa.

Preferiblemente, los ingredientes y sus cantidades se eligen de modo que las composiciones amortiguadoras de

vibraciones tengan una densidad menor de aproximadamente 0,90, menor de aproximadamente 0,70 o menor de aproximadamente 0,60 g/cm³, preferiblemente menor de aproximadamente 0,50 g/cm³ y, más preferiblemente, menor de aproximadamente 0,45 g/cm³.

- 5 Por otro lado, los componentes, en particular, las resinas epoxídicas flexible y rígida, el agente de curado y las cargas esféricas, pueden estar presentes en cantidades tales que las composiciones amortiguadoras de vibraciones tengan un módulo de Young a temperatura ambiente (25 °C) de al menos aproximadamente 450, preferiblemente al menos aproximadamente 600 MPa y, de forma típica, menor de aproximadamente 1500 MPa.

- 10 Las cantidades de los componentes, en particular, las resinas epoxídicas flexible y rígida, el agente de curado y las cargas esféricas, pueden elegirse de modo que las composiciones amortiguadoras de vibraciones tengan un módulo de Young a 100 °C mayor de aproximadamente 10 MPa.

El factor de pérdida, la amplitud de la temperatura en el máximo del factor de pérdida y el módulo de Young, etc., se pueden determinar por DMTA.

- 15 En una realización típica de una composición amortiguadora de vibraciones o su composición de precursor como las descritas en el presente documento, las resinas epoxídicas rígidas están presentes en una cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 35% en peso, basado en el peso total de la composición. Las resinas epoxídicas flexibles pueden estar presentes en una cantidad menor que las resinas epoxídicas rígidas. Cantidades típicas de resinas flexibles varían de 9 a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso total de las composiciones. Los agentes de curado pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 12 a aproximadamente 18% en peso, basado en el peso total de las composiciones.

- 20 Las cargas esféricas pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 18 a aproximadamente 32% en peso, basado en el peso total de la composición, preferiblemente de aproximadamente 2 a 8% en peso de microesferas orgánicas y de aproximadamente 6 a 30% de microesferas inorgánicas. Además, la composición puede contener de aproximadamente 3 a 10% de plastificantes.

- 25 El procedimiento de preparación de la composición amortiguadora de vibraciones conlleva poner en contacto la formulación de precursor con un sustrato, que típicamente es un sustrato que vibra en condiciones de operación. El sustrato puede ser cualquier sustrato para el cual se desee la amortiguación o reducción de vibraciones. Dicho sustrato puede ser metal, madera, plástico o plástico reforzado con fibra.

- 30 La formulación se puede usar en una amplia diversidad de industrias incluyendo la industria del automóvil, la industria de electrodomésticos y la industria de la construcción. Por tanto, también se proporciona el uso de las composiciones descritas en el presente documento en la amortiguación de vibraciones, tales como por ejemplo, vehículos a motor, motores de chorro o ventiladores. La formulación es particularmente ventajosa porque tiene baja densidad y baja viscosidad, de forma que puede ser extrudida o inyectada en objetos de forma irregular tales como los cuerpos o componentes de automóviles, aeronaves o embarcaciones, o en los bastidores de motores o partes conectadas (directa o indirectamente) a los motores o a sus bastidores, ventiladores, tales como los ventiladores de 35 aventadoras y sus bastidores, incluyendo componentes conectados a los ventiladores y/o a sus bastidores tales como por ejemplo álabes de guías de salida de aviones. Motores típicos incluyen motores de combustión, bombas, motores eléctricos, motores de chorro, motores accionados por aire.

- 40 Por tanto, la composición amortiguadora de vibraciones y su composición de precursor son particularmente adecuadas para la amortiguación de vibraciones en aeronaves, embarcaciones y vehículos a motor tales como automóviles, camiones, motocicletas, trenes, barcos, aviones, etc.

La formulación de la invención se puede poner en contacto con el sustrato por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, por revestimiento, pintado o extendido de la misma o inyectando la misma sobre el sustrato. Para este propósito se pueden usar las herramientas de aplicación conocidas en la técnica.

- 45 Una vez se ha puesto la formulación en contacto con el sustrato, se deja curar la formulación, lo cual puede producirse a temperatura ambiente o tras la aplicación de calor.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar con más detalle la invención sin pretender limitar la invención a los mismos

Ejemplos y procedimientos

1. Medidas de Análisis Dinámico TermoMecánico (DMTA)

- 50 Las medidas de DMTA se tomaron en muestras de 5 mm x 10 mm que tenían un grosor de aproximadamente 1,5 mm.

1.1. Preparación de la muestra:

Se extruyó la composición de precursor desde un cartucho de 400 ml Mixpac provisto con una boquilla de mezcla

del tipo MC 13-18 de MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suiza). El producto se extendió a continuación hasta un grosor de aproximadamente 1,5 mm usando un revestidor de laboratorio.

5 Las muestras se curaron durante 24 horas a temperatura ambiente seguidas por 2 horas a 100 °C en un horno de aire forzado. Después de enfriar se cortaron muestras de 5 mm x 10 mm de las muestras curadas y se sometieron a medidas DMTA usando un DMTA V (disponible de Rheometric Scientific Inc., Piscataway, NJ 08854, EEUU).

Los ajustes de la prueba de DMTA V para el factor de pérdida máximo, módulo de Young y temperatura de transición vítrea fueron:

modo de flexión en voladizo simple

orientación del montaje de accionamiento: horizontal

10 prueba de aumento progresivo de temperatura dinámica

intervalo de temperatura: -50 °C / +200 °C

velocidad de calentamiento: 2 °C/min

frecuencias: 1 Hz, 10 Hz

deformación: 0,05 %

15 **1.2. Medida del máximo del factor de pérdida y temperatura de transición vítrea**

Se mide la tan delta, la relación del módulo de pérdida a módulo de almacenamiento (factor de pérdida), en el modo de flexión bajo las condiciones descritas antes.

1.3. Determinación de la amplitud de la temperatura en el máximo del factor de pérdida

20 La amplitud de la temperatura se obtuvo registrando la tan delta frente a la temperatura aplicada, midiendo el máximo del factor de pérdida y midiendo el intervalo de temperatura alrededor del máximo del factor de pérdida en el cual se medía todavía una tan delta de 0,2 o superior.

1.4. Determinación del módulo de Young

El módulo de Young (la relación de tensión- a deformación- amplitud medido en el modo de tensión o flexión de DMTA como se ha descrito antes) se determinó a las temperaturas indicadas.

25 **2. Resistencia a la compresión**

30 La resistencia a la compresión de la composición basada en epoxi curada se midió de acuerdo con la norma ASTM D695. Se llenó un cartucho de 400 ml de "Mixpac" adecuado para una proporción de mezcla B/A 2/1 manualmente hasta 400 ml con las partes A y B en una proporción de 1 : 2 en volumen. Se ajustó al cartucho una boquilla de mezcla de tipo MC 13-18 de MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suiza). Se extrudieron aproximadamente 50 g en un molde revestido de Teflon con dimensiones de 12,7 mm (alto) x 12,7 mm (ancho) x 25 mm (largo) y que estaba abierto en una cara principal.

35 Se colocó el molde en un horno de aire forzado y se sometió a un programa de curado. La temperatura del horno se mantuvo durante 24 horas a 23 °C, luego se mantuvo la temperatura a 100 °C durante 2 horas, con el fin de curar la composición basada en epoxi. Después de completarse el curado durante 1 hora a 100 °C, se enfrió la composición basada en epoxi hasta 23 °C durante un período de 45 minutos.

Las muestras de prueba se comprimieron a lo largo de su eje de 25 mm a una velocidad de cruceta del tensómetro constante de 1 mm/min usando un aparato de ensayo Zwick Model Z030 Tensile Tester (Zwick GmbH & CO., Ulm, Alemania), equipado con capacidad de calentamiento.

40 La resistencia a la compresión se midió tanto a 23 °C (temperatura ambiente) como a 100 °C. Las muestras de prueba se acondicionaron con antelación en el equipo calentado durante al menos 30 minutos antes de la prueba a 100 °C.

Se midieron al menos tres muestras para cada composición de epoxi y los resultados se promediaron y registraron en MPa.

3. Viscosidad Brookfield

45 La viscosidad se puede medir usando un viscosímetro modelo RVF equipado con un husillo nº 7 a 2 RPM y a 25 +/- 2 °C.

4. Densidad

5 La densidad de la composición basada en epoxi curada se midió de acuerdo con la norma ASTM D1622. Se prepararon muestras de la composición basada en epoxi vertiendo los precursores correspondientes en los moldes y curando en un horno de aire forzado usando el programa de temperatura que se ha descrito en el procedimiento de prueba "Resistencia a la compresión". Las muestras curadas de la composición basada en epoxi se extrajeron de los moldes y se registraron sus dimensiones exactas. Cada muestra se pesó y se calculó la densidad y se registro en gramos por cm³.

5. Velocidad de extrusión

10 La velocidad de extrusión se determinó midiendo la cantidad extrudida después de la aplicación durante 60 s de una presión de 5×10^5 Pa a través de una boquilla de 4 mm.

15 Se llenó un cartucho de 400 ml de "Mixpac" adecuado para una proporción de mezcla B/A 2/1 manualmente hasta 400 ml con las partes A y B en una proporción de 1 : 2 en volumen. Se ajustó al cartucho una boquilla de mezcla de tipo MC 13-18 de MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suiza). El producto se extruyó del cartucho usando una pistola dispensadora neumática a una presión de 5×10^5 Pa durante 60 segundos. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente (25 °C). Cada precursor se evaluó 3 veces y los resultados se expresaron promediados en g/min.

6. Materiales

EPIKOTE 232	Resina epoxídica rígida, una mezcla de resina de bisfenol A y bisfenol F, disponible de Resolution Performance Products, Houston, TX 77002, EEUU
CARDOLITE NC 514	Resina epoxídica flexible, disponible de Cardolite Europe N.V, Bélgica
CARDOLITE NC 513	Éter glicídico de alquilfenol, diluyente reactivo, disponible de Cardolite Europe N.V, Bélgica
SCOTCHLITE D32/4500 (referido como burbujas de vidrio")	Esferas de vidrio huecas, tamaño medio de partículas 85 µm, disponible de 3M, St. Paul, Minnesota, EEUU
DUALITE E065-135D (referido como "Dualite")	Esferas de polímero preexpandidas preparadas a partir de copolímero de acrilonitrilo, tamaño medio de partículas 130 µm, densidad: 0,065 g/cm ³ , disponible de Lehmann & Voss Co., Alemania
LICOCENE PPA 330	Copolímero de etileno-1-propeno como pasta traslúcida; plastificante, disponible de Clariant, Alemania
JEFFAMINE D230	Polieteramina con peso molecular de 230, agente de curado, disponible de Huntsman Corporation, EEUU
ANCAMINE K54	Tris-(dimetilaminometil) fenol, disponible de Air Product Chemicals Europe, Holanda
1-H imidazol	Disponible de BASF, Alemania
Nitrato de calcio tetrahidratado Referido como "nitrato de calcio"	Catalizador, disponible de Merck, Alemania
APYRAL 24	Esferas de hidróxido de aluminio, tamaño de partículas (D ₅₀ = 8 µm) disponible de Nabletc AG, Schwandorf, Alemania.

7. Ejemplos 1 y 2

20 **Preparación de una composición de precursor de dos componentes**

Preparación de la parte A

Se colocó JEFFAMINE D230 en un mezclador mecánico 2-1 al que se añadió EPIKOTE 232 en porciones a temperatura ambiente y bajo mezcla. Se continuó mezclando durante 60 minutos a TA. Se calentó entonces la

mezcla hasta 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante otros 60 minutos. Se añadieron nitrato de calcio e imidazol y se mezcló hasta que ambos materiales estuvieron totalmente disueltos. Se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente seguido por la adición de ANCAMINE K54. A la mezcla homogénea se añadieron burbujas de vidrio y se mezcló durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se añadieron microesferas DUALITE y se mezcló durante 15 minutos proporcionando una pasta blanca homogénea. Los ingredientes se usaron en las cantidades mostradas en la Tabla 1.

Preparación de la parte B

La resina base (parte B) de la presente invención se preparó combinando los ingredientes enumerados en la Tabla 2 en un mezclador mecánico de 2 litros. Durante el proceso de mezcla se mantuvo una temperatura menor de 35 °C usando enfriamiento con agua. Se mezclaron las resinas epoxídicas EPIKOTE 232, CARDOLITE NC 514 y CARDOLITE NC 513 con copolímero de etileno propeno (plastificante) durante aproximadamente 30 minutos. Después de conseguir una mezcla homogénea, se añadieron las microesferas de vidrio y se mezcló durante 15 minutos. En una etapa final, se añadieron a la mezcla las microesferas poliméricas y se mezcló hasta homogeneidad. Estas mezclas eran pastas que tenían una consistencia suave y uniforme. Los ingredientes se usaron en las cantidades mostradas en la Tabla 2 (B1 y B2).

Preparación de la composición amortiguadora de vibraciones (A+B)

Se combinaron las partes A y B en una proporción de A : B de 1 : 2 v/v usando un cartucho de 400 ml, adecuado para una proporción de mezcla de B/A 2/1, de "Mixpac". Se ajustó al cartucho una boquilla de mezcla de tipo MC 13-18 de MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suiza).

Las composiciones de precursor se extrudieron (la velocidad de extrusión fue 40 g/min) sobre un soporte (una platina de PTFE) y luego se extendieron hasta un grosor de aproximadamente 1,5 mm usando un revestidor de laboratorio. Las muestras se curaron durante 24 horas a temperatura ambiente seguidas por 2 horas a 100 °C en un horno. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, las muestras se sometieron al procedimiento de prueba de DMTA descrito antes. Los resultados se presentan en la Tabla 3 (Ej 1).

8. Ejemplo comparativo 1 (C1)

Se prepararon la parte A, parte B y la composición curada de A + B como se ha descrito antes para el Ejemplo 1 con la salvedad de que se reemplazó hidróxido de aluminio esférico (APYRAL 24) por las burbujas de vidrio o microesferas poliméricas.

La composición de las partes A y B se muestra en las Tablas 1 (A2) y 2 (B3) y las propiedades mecánicas de la composición curada se muestran en la Tabla 3 (C1).

Tabla 1: Composición de la parte A

	A1 (% en peso)	A2 (% en peso)
JEFFAMINE D230	44	44
EPIKOTE 232	11	11
ANCAMINE K54	12	12
Nitrato de calcio	6	6
1H-imidazol	1	1
"Burbujas de vidrio"	22	
"Dualite"	4	
APYRAL 24		26
Total	100	100

ES 2 406 108 T3

Tabla 2: Composición de la parte B

	B1 (% en peso)	B2 (% en peso)	B3 (% en peso)
EPIKOTE 232	42	42	42
CARDOLITE NC 514	20	20	20
CARDOLITE NC 513	6	6	6
Burbujas de vidrio	20	22	
Copolímero de etileno propileno	8	8	8
Dualite	4	2	
APYRAL 24			24
Total	100	100	100

Tabla 3: Propiedades mecánicas de las composiciones curadas

	Ej 1	Ej 2	C1
Composición	A1 + B1	A1 + B2	A2 + B3
Máximo del factor de pérdida	>0,45	>0,45	>0,45
Tg (°C)	69	80	75
Módulo de Young a 25 °C (MPa)	>900	>900	>900
Módulo de Young a 100 °C (MPa)	14	26	7
Módulo de Young en el máximo del factor de pérdida (MPa)	75	88	48
Amplitud de la temperatura con un factor de pérdida mayor de 0,2 (°C)	46	40	<40
Densidad (g/cm ³)	0,5	0,6	1,1
Resistencia a la compresión a 25 °C (MPa)	15		

ES 2 406 108 T3

Tabla 4: Composición en % en peso de Ejemplo 1 anterior

Material	Partes	% en peso
EPIKOTE 232	94,88	31,63
CARDOLITE NC 514	40	13,33
CARDOLITE NC 513	12	4,00
“Burbujas de vidrio”	61,95	20,65
Copolímero de etileno propeno	16	5,33
“Dualite”	12	4,00
JEFFAMINE D230	44,33	14,78
ANCAMINE K54	11,8	3,93
Nitrato de calcio	6,04	2,01
1H-imidazol	1	0,33
Total	300	100

REIVINDICACIONES

1. Una composición de precursor curable para preparar una composición amortiguadora de vibraciones que tiene una densidad menor de $0,9 \text{ g/cm}^3$, comprendiendo dicha composición de precursor
- 5 (i) una o más resinas epoxídicas rígidas,
(ii) una o más resinas epoxídicas flexibles,
(iii) un primer conjunto de microesferas huecas,
(iv) un segundo conjunto de microesferas huecas, teniendo las microesferas del primer conjunto una composición diferente de las microesferas del segundo conjunto y,
- 10 un agente de curado que puede reticular las resinas epoxídicas rígida y flexible y en la que las microesferas del primer conjunto son microesferas orgánicas, y en la que las microesferas del segundo conjunto son inorgánicas.
2. La composición de precursor de la reivindicación 1, en la que la resina flexible es una resina aromática.
3. La composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las microesferas del primer conjunto tienen un diámetro medio de aproximadamente $90 \text{ }\mu\text{m}$ a $200 \text{ }\mu\text{m}$.
- 15 4. La composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las microesferas del segundo conjunto tienen un diámetro medio de partículas de aproximadamente $5 \text{ }\mu\text{m}$ a aproximadamente $105 \text{ }\mu\text{m}$ y las partículas del primer conjunto tienen un tamaño medio de partículas de aproximadamente 90 a $200\mu\text{m}$.
5. La composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que resina epoxídica rígida se obtiene de bisfenol A, bisfenol F funcionalizado con epoxi, o de una combinación de los mismos.
- 20 6. La composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las microesferas del primer conjunto son orgánicas y están presentes en una cantidad de aproximadamente 2 a 8% en peso.
7. La composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las microesferas del segundo conjunto son inorgánicas y están presentes en una cantidad de aproximadamente 18 a
- 25 aproximadamente 32% en peso.
8. La composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que puede inyectarse a través de una boquilla de 4 mm en condiciones ambientales y a una presión de $5 \times 10^5 \text{ Pa}$.
9. Una composición amortiguadora de vibraciones que puede obtenerse curando una composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30 10. La composición amortiguadora de vibraciones de la reivindicación 11 que tiene un módulo de Young de al menos 10 MPA a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
11. La composición amortiguadora de vibraciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 que tiene una amplitud de la temperatura en el máximo del factor de pérdida de al menos $40 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 35 12. La composición amortiguadora de vibraciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10 que tiene un máximo del factor de pérdida de al menos 0,45.
13. Un procedimiento para preparar una composición amortiguadora de vibraciones, comprendiendo dicho procedimiento
- a) disponer una composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
b) poner en contacto la composición de precursor con una superficie,
40 c) curar la composición de precursor.
14. Un artículo que comprende la composición amortiguadora de vibraciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.
15. Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 para amortiguar vibraciones en componentes que vibran.