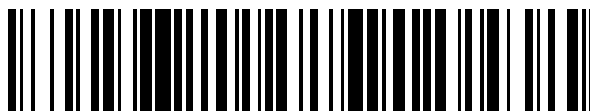


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 071**

51 Int. Cl.:

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

G10K 11/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010 E 10720443 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2440612**

54 Título: **Composición que puede vulcanizarse con propiedades de amortiguación acústica**

30 Prioridad:

08.06.2009 DE 102009026824

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

30.07.2015

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**KOHLSTRUNG, RAINER y
YAMADA, TAKEHITO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 542 071 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 que puede vulcanizarse con propiedades de amortiguación acústica

5 La presente invención se refiere a una composición que puede curarse en caliente, que tras el curado por un lado presenta propiedades de amortiguación acústica y que por otro lado puede cumplir al menos otra función (mecánica), por ejemplo como masa de relleno inferior o como adhesivo o sustancia de obturación. Sin embargo, ésta puede usarse también únicamente como revestimiento de amortiguación acústica. Tiene la ventaja de poder transportarse a temperatura ambiente o en el estado calentado con bombas habituales, lo que hace innecesaria la fabricación de piezas prefabricadas (por ejemplo en el moldeo por inyección) o técnicas de extrusión especiales. El punto esencial de aplicación se encuentra en la construcción de vehículos y en la industria de aparatos (en particular aparatos con motores que conducen a un desarrollo de ruido).

15 En la construcción de vehículos actual (turismo / camión / autobús / tren) se equipan piezas montables, paneles, sin embargo también por ejemplo la zona de techo y el suelo de vehículo con masas de amortiguación acústica para reducir o impedir las distintas oscilaciones de la estructura y con ello las transmisiones de ruido en el intervalo de aplicación de -40 °C a +90 °C. Estas masas de amortiguación se encuentran en el mercado con frecuencia a base de betún en forma de esteras, que deben cortarse especialmente con respecto a cada geometría de vehículo. Se conocen igualmente masas de amortiguación que pueden proyectarse y extruirse a base de caucho, epoxi y dispersiones acuosas (de acrilato). Todas estas masas de amortiguación se aplican de manera plana principalmente en la construcción bruta o en la zona de laca sobre el vehículo. Adicionalmente se aplican en particular en piezas montables y paneles, sin embargo también en la zona de techo, los denominados rellenos inferiores entre el revestimiento exterior y correspondientes contracerchos o elementos de seguridad y de refuerzo para impedir la vibración del revestimiento exterior y el golpe mutuo de los componentes individuales del vehículo así como para garantizar distancias correspondientes de los grupos componentes. Adicionalmente se refuerza la estructura del vehículo por medio de la resistencia del relleno inferior. Parcialmente, estos rellenos inferiores tienen también funciones de obturación. Los rellenos inferiores pueden usarse como productos que pueden bombearse, sin embargo también como piezas moldeadas que pueden extruirse directamente o extruidas o moldeadas por inyección en el proceso de fabricación de un vehículo y están estructurados en la mayoría de los casos a base de caucho. Sin embargo se conocen también acrilato, epoxi, EVA o PVC como base de materia prima.

El documento EP 1035164 A1 da a conocer una composición de caucho que contiene, con respecto a su componente de caucho, 100 partes en peso al menos de un elastómero sólido a base de dieno seleccionado de homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados y copolímeros al menos de un dieno conjugado con un compuesto aromático de vinilo seleccionado de estireno y alfa-metilestireno, presentando los mencionados elastómeros una Tg inferior a +10 °C y presentando al menos el 50 por ciento en peso de los elastómeros mencionados una Tg superior a -40 °C. Adicionalmente, la composición contiene de 5 a 50 partes en peso de un polímero líquido con alta proporción de vinilo-polibutadieno, que presenta un contenido en vinilo (1,2) en el intervalo del 40 % al 95 % y una Tg en el intervalo de -5 °C a -40 °C. La composición se cura con azufre. Ésta es adecuada como fibra para neumáticos.

El documento US 2007/299193 A1 da a conocer una composición de amortiguación de caucho que puede proyectarse con baja viscosidad, que contiene los siguientes componentes: a) del 5-50 % en peso de polienos líquidos con un peso molar promediado en masa por debajo de 20.000, b) un sistema de vulcanización seleccionado de: i) azufre y uno o varios agentes aceleradores orgánicos y óxidos metálicos, ii) sistemas de vulcanización peroxídicos, iii) quinonas, quinonadioximas y nitrosobenceno, c) del 0,5 - 15 por ciento en peso de fibras cortas con una longitud de fibra promedio de 50 µm a 500 µm.

El documento WO 2009/036784 se refiere a un material de fuerte amortiguación que puede expandirse con la siguiente composición: a) del 3 al 40 por ciento en peso de un primer elastómero termoplástico con una primera temperatura de transición vítrea, b) del 3 al 40 por ciento en peso de un segundo elastómero termoplástico con una segunda temperatura de transición vítrea, diferenciándose la primera y la segunda temperatura de transición vítrea en al menos 10 °C, c) del 5 al 50 por ciento en peso al menos de un polímero termoplástico seleccionado de polímeros y copolímeros con al menos un doble enlace C = C que puede polimerizarse, d) del 0 al 30 por ciento en peso al menos de una resina pegajosa, e) al menos un agente expansor latente químico en una cantidad tal que el material que puede expandirse se expande en al menos el 50 por ciento en volumen, cuando se calienta durante al menos 20 minutos hasta una temperatura de 150 °C, ascendiendo la suma de los componentes a) a e) a menos del 100 por ciento en peso y estando constituido el resto hasta el 100 por ciento en peso por otros componentes o coadyuvantes. Para la amortiguación y el relleno inferior se usan por tanto según el estado de la técnica respectivamente al menos dos materiales distintos en la construcción de vehículos, que se usan en distinta especificación dependiendo de la necesidad en las diversas áreas del vehículo y dependiendo del fabricante. Esto causa para los clientes los siguientes inconvenientes:

- una logística costosa para al menos dos productos distintos,
- costes administrativos y gasto para la gestión de distintos artículos y productos,
- distintas instalaciones de aplicación específicas para los diversos productos y con ello altos costes de inversión,

- espacio necesario para distintas unidades de aplicación,
- diseños costosos de vehículos para poder aplicar los distintos productos sobre la carrocería.

Además, mediante la aplicación de al menos dos productos distintos se eleva en parte mucho la masa del vehículo mediante los materiales para conseguir los efectos deseados de modo que el consumo de combustible aumenta mediante este peso. Así se aplican productos de acción acústica en la mayoría de los casos de manera plana sobre el revestimiento exterior o el subsuelo del vehículo, mientras que se aplican rellenos inferiores sobre correspondientes contracerchos o piezas de refuerzo o de manera sencilla entre dos chapas metálicas. Es decir para los dos grupos de productos existen sitios de acción distintos.

Todos estos productos y funciones descritos anteriormente se aplican de manera directa principalmente por medio de productos que pueden bombearse por parte del fabricante de vehículos ("Original Equipment Manufacturer" = OEM).

También los electrodomésticos tales como lavadoras, secadoras, lavavajillas, etc. se amortiguan acústicamente según el estado de la técnica por medio de esteras de amortiguación.

Para resolver estos problemas se propone de acuerdo con la invención combinar las funciones de la amortiguación acústica y las funciones del relleno inferior o adhesión u obturación en un producto. Si bien existe ya la posibilidad de fabricar un producto de este tipo en una variante que puede extruirse o que puede moldearse por inyección, sin embargo parece no existir hasta ahora la posibilidad de fabricar un producto de este tipo como producto que puede bombearse. Dado que la aplicación por parte de los fabricantes de vehículos está diseñada principalmente con respecto a productos que pueden bombearse debido al alto grado de automatización, que se aplican por medio de robots, es deseable fabricar también una variante que puede bombearse de un producto de combinación de relleno inferior y masa de amortiguación de acción acústica. Los adhesivos de relleno inferior convencionales, tal como se usan actualmente en la construcción de vehículos, no muestran propiedades de amortiguación o sólo propiedades de amortiguación muy insignificantes.

La solicitud de patente alemana DE 10 2005 00305 describe una masa de amortiguación de caucho de baja viscosidad que puede proyectarse a base de elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanización, que contiene

- a) del 5-50 % en peso de polieno(s) líquido(s) con un peso molecular por debajo de 20000,
- b) un sistema de vulcanización seleccionado del grupo que está constituido por azufre y uno o varios agentes aceleradores orgánicos y óxidos metálicos, sistemas de vulcanización peroxídicos quinonas, quinonadioximas o dinitrosobenceno, eventualmente en combinación con agentes aceleradores orgánicos y/u óxido(s) metálico(s)
- c) fibras cortas con una longitud de fibra promedio de 50 µm a 500 µm, preferentemente de 100 µm a 250 µm, conteniendo la masa del 0,5 % al 15 % en peso de fibras cortas,
- d) eventualmente otros aditivos seleccionados del grupo formado por polímeros termoplásticos en forma de polvos finamente triturados, cargas, cargas ligeras, agentes de pegajosidad y/o agentes adhesivos, aceites diluyentes, agentes anti-envejecimiento, coadyuvantes reológicos.

En la solicitud de patente alemana DE 10 2006 016577 se describen composiciones reactivas de curado en caliente a base de elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanización, que contienen al menos un polieno líquido con un peso molecular entre 400 y 80.000 así como al menos un polibutadieno líquido con distribución de peso molecular estrecha y una microestructura del 10 % al 20 % de dobles enlaces 1,2-vinílicos, del 50 % al 60 % de dobles enlaces 1,4-trans y del 25 % al 35 % de dobles enlaces 1,4-cis en la molécula. Además estas composiciones contienen un sistema de vulcanización de azufre y agentes aceleradores y/o eventualmente quinonadioximas. Estas composiciones son adecuadas para su uso como adhesivo de un solo componente, sustancia obturadora o masa de revestimiento en la construcción automovilística con alta resistencia a la tracción y al cizallamiento y alta resistencia al descascarillamiento por impacto, en particular también a bajas temperaturas. En este caso no se menciona el comportamiento de amortiguación acústica.

El documento mencionado ya anteriormente WO2009/036784 da a conocer un material que puede expandirse y puede curarse en caliente con propiedades de amortiguación acústicas, cuyos componentes principales son dos copolímeros distintos de estireno-isopreno-estireno con temperaturas de transición vítrea de -13 °C y +8 °C así como un sistema de vulcanización. Los copolímeros de bloque usados son sólidos a temperatura ambiente de modo que las composiciones de acuerdo con este documento son igualmente sólidas a temperatura ambiente. Las composiciones pueden moldearse a temperatura elevada mediante extrusión. Las masas que pueden bombearse a

temperaturas por debajo de 60 °C no se mencionan en este documento y tampoco se obtienen de manera evidente de acuerdo con su enseñanza.

5 Un objeto de la presente invención es una composición que puede curarse térmicamente que contiene, con respecto a la composición total,

10 a) del 5 % al 90 % en peso de un copolímero que contiene dobles enlaces olefínicos a base de un dieno y de una olefina aromáticamente sustituida, en la que el copolímero es líquido o pastoso a 22 °C, presenta una temperatura de transición vítrea, medida según un procedimiento de DSC, entre - 30 °C y + 15 °C y la proporción de vinilo en la proporción de dieno asciende al menos al 20 % en mol,

15 b) un sistema de vulcanización seleccionado del grupo que está constituido por:
 b1) azufre y uno o varios agentes aceleradores,
 b2) sistemas de vulcanización peroxídicos o disulfídicos
 b3) quinonas, quinonadioximas o dinitrosobenceno.

20 La composición de acuerdo con la invención presenta tras el curado térmico propiedades de amortiguación de oscilaciones intrínsecas. Por "propiedades e amortiguación de oscilaciones intrínsecas" se entiende la capacidad para la conversión de energía de oscilación mecánica en calor. La amplitud de una oscilación excitada disminuye por tanto rápidamente en poco tiempo. Esta propiedad de la composición curada puede distinguirse debido a que se mide su comportamiento de amortiguación de oscilaciones con un procedimiento de DMA, tal como se describe a continuación.

25 Para el copolímero a) ha de entenderse la característica "líquido" de modo que el producto puede verterse de un recipiente bajo la influencia de la fuerza de cizallamiento. Como "pastoso" se designa un producto que puede extenderse para dar una capa uniforme. La temperatura de transición vítrea para los copolímeros a) se determina mediante "differential scanning calorimetry" ("DSC" = análisis térmico diferencial), dado que éstos no son sólidos a temperatura ambiente. Por el contrario, las temperaturas de transición vítrea indicadas a continuación de la composición completa curada que es sólida a temperatura ambiente se refieren a su determinación por medio de "análisis dinámico-mecánico" ("DMA").

30 La temperatura de transición vítrea de la masa curada se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente -5 °C a aproximadamente +40 °C, dado que entonces el comportamiento de amortiguación de oscilaciones es óptimo en el intervalo de temperaturas ambiente habituales. La temperatura de transición vítrea de la masa curada se determina con un "análisis dinámico-mecánico" (DMA) tal como sigue:

La medición se realiza conforme a la norma DIN EN ISO 6721:

40 Aparato de medición: Metravib 01 dB DMA+100
 Software de evaluación: Dynatest
 Dimensión de muestras: aproximadamente 20 x 10 x 20 mm (B x H x T)
 Soporte de muestras: placa/placa paralelas
 Curva patrón: modo de alargamiento/compresión
 Frecuencias medidas: 1 ; 2 ; 4 ; 8 ; 16 ; 31,5 ; 63 ; 125 Hz,
 45 Factor de forma: < 0,9
 Amplitud predeterminada: 10 µm
 Deformación dinámica: 0,0005

Determinación de la temperatura de transición vítrea:

50 1) Por medio del principio de superposición de tiempo-temperatura se crea una curva patrón (según la norma DIN EN ISO 6721)
 2) La Tg (temperatura de transición vítrea) es aquella temperatura de referencia a la que la tangente de delta a una frecuencia deseada es máxima. La frecuencia seleccionada asciende para todas las determinaciones de la Tg respectivamente a 101 Hz

En la descripción de la composición de acuerdo con la invención, las indicaciones de cantidad significan en %, cuando no se indica explícitamente lo contrario, % en peso con respecto a toda la composición.

60 Preferentemente, la cantidad de copolímero a), con respecto a toda la composición, asciende al menos al 10 % en peso y en particular al menos 15 % en peso. El límite superior se encuentra debido a la presencia preferente de los otros componentes descritos a continuación preferentemente en el 60 % en peso y en particular en el 45 % en peso. El intervalo entre el 15 % y el 45 % en peso se prefiere por tanto especialmente.

65 Debido a las propiedades de amortiguación acústica especialmente marcadas en el sentido de una amortiguación de oscilaciones disipativa, o sea de la transformación de energía de oscilación mecánica en calor, se prefiere que el co-

polímero a) represente un copolímero de bloque de estireno y un dieno. El dieno se selecciona preferentemente de butadieno, isopreno o mezclas de los mismos. A este respecto se consigue una amortiguación de oscilaciones disipativa marcada cuando el copolímero de bloque a) presenta una proporción de estireno, con respecto a todo el copolímero de bloque, de al menos el 10 %, preferentemente de al menos el 15 % en peso y de como máximo el 60 % en peso, preferentemente de como máximo el 50 % en peso.

El componente dieno puede estar no sustituido. Sin embargo, éste puede presentar también sustituyentes, en particular seleccionados de grupos carboxilo, hidroxilo y amino. Mediante esto puede mejorarse la adherencia de la composición sobre un sustrato metálico.

El copolímero a) debe ser por un lado líquido o pastoso a temperatura ambiente (22 °C), sin embargo por otro lado debe presentar una temperatura de transición vítrea que no se encuentre ampliamente por debajo de la temperatura ambiente. Además de la construcción estructural del copolímero es importante para ello también la masa molar del copolímero. La combinación deseada de propiedades se ajusta en particular cuando el copolímero a) presenta una masa molar promediada en peso de al menos 1000, preferentemente de al menos 2000 y en particular de al menos 5000 y de como máximo 50000, preferentemente de como máximo 35000, en particular de como máximo 25000. A este respecto se prefiere especialmente el intervalo de 5000 a 18000. Como masa molar promedio de polímeros se entiende en el contexto de este documento generalmente la masa molar promediada en peso.

Durante la polimerización de dienos a través de dobles enlaces olefínicos se forma dentro de cada monómero un nuevo doble enlace olefínico, que puede estar dispuesto de distinta manera dentro de la cadena polimérica. En el contexto de la presente invención, debido a la combinación favorable de propiedades químicas (capacidad de vulcanización) y comportamiento de amortiguación acústica, se requiere que el copolímero a) contenga un bloque de dieno insaturado formado mediante la polimerización de los dienos y que los dobles enlaces C=C en el bloque de dieno estén dispuestos de modo que la proporción de vinilo en el bloque de dieno ascienda al menos al 20 % en mol, preferentemente al menos al 40 % en mol y como máximo al 98 % en mol, preferentemente como máximo al 80 % en mol (con respecto a la totalidad de los dobles enlaces olefínicos).

El sistema de vulcanización puede seleccionarse de los sistemas de vulcanización conocidos para la vulcanización de caucho. Así puede contener éste de acuerdo con la alternativa

b1) azufre y uno o varios agentes aceleradores.

El azufre en forma de polvo se usa a este respecto preferente en cantidades del 0,5 % al 6,5 % en peso, con respecto a la composición total. De manera especialmente preferente se usan cantidades entre el 1 % y el 4 % en peso. Como agentes aceleradores orgánicos son adecuados ditiocarbamatos (en forma de sus sales de amonio o sales metálicas), xantogenatos, compuestos de tiuram (monosulfuros y disulfuros), compuestos de tiazol, agentes aceleradores de aldehído/amina (por ejemplo hexametilentetramina) así como agentes aceleradores de guanidina. Se prefieren muy especialmente disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), su sal de cinc (ZMBT), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), N-ciclohexilbenzoditiazilsulfenamida (CBS) o difenilguanidina. Los agentes aceleradores, incluyendo los compuestos de cinc adicionales mencionados anteriormente y en el siguiente párrafo, se usan preferentemente en cantidades entre el 0,25 % y el 20 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,8 % y el 12 % en peso. Para la obtención de resistencia a la temperatura y a la reversión especialmente alta del adhesivo puede contener la mezcla de vulcanización también agentes reticuladores bifuncionales. Ciertos ejemplos concretos son agentes reticuladores a base de ditiocarbamatos bifuncionales, tales como por ejemplo el 1,6-bis(N,N-dibencilditiocarbamoilditio)-hexano. Los agentes reticuladores de este tipo pueden estar contenidos en las composiciones en cantidades entre el 0 % y el 2 %, preferentemente entre el 0 % y el 1 % en peso.

En el caso de los compuestos de cinc que actúan como agentes aceleradores puede seleccionarse entre las sales de cinc de ácidos grasos, ditiocarbamatos de cinc, carbonatos de cinc básicos así como en particular óxido de cinc finamente divididos. El contenido en compuestos de cinc se encuentra en el intervalo entre el 0,5 % y el 10 % en peso, preferentemente entre el 2 % y el 8 % en peso. Estos compuestos de cinc pueden usarse en combinación con los agentes aceleradores mencionados en el párrafo anterior y se prefieren éstos también. Adicionalmente pueden estar presentes otros coadyuvantes de vulcanización de caucho típicos tales como ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico) en la formulación.

Sin embargo, el sistema de vulcanización puede estar también libre de azufre elemental. Por ejemplo pueden usarse como sistema de vulcanización

b2) peróxidos, preferentemente peróxidos orgánicos, tal como se conocen éstos para este fin. Los ejemplos son: peróxido de dibenzoílo, peroxibenzoato de terc-butilo, y en particular 1,1-di-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-di-(terc-butilperoxi)valerato de butilo, peróxidos de dicumilo, di-(2-terc-butil-peroxi-isopropil)-benceno, peróxido de terc-butil-cumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexin-3-o y coadyuvantes de reticulación tales como isocianurato de trialilo.

En lugar de peróxidos pueden usarse también sistemas de vulcanización “disulfídicos”, o sea sistemas de vulcanización a base de disulfuros. Son adecuados por ejemplo disulfuros de tiuram.

Las cantidades de uso ascienden preferentemente a:

del 0,3 - 4,5 % en peso en el caso de peróxidos,
del 0,2 - 5 % en peso en el caso de disulfuros.

Como otra alternativa pueden usarse como sistema de vulcanización

b3) quinonas, quinonadioximas, en particular p-benzoquinonadioxima, nitrosobenceno o dinitrosobenceno, en particular p-dinitrosobenceno. También se conocen éstos por la vulcanización de caucho.

De acuerdo con la invención puede usarse también un sistema de vulcanización combinado de azufre elemental, los agentes aceleradores orgánicos mencionados anteriormente y quinonadioximas. A modo de ejemplo se menciona p-benzoquinonadioxima. Sin embargo pueden usarse también otras quinonadioximas en combinación con los sistemas de azufre mencionados anteriormente. El sistema de vulcanización puede estar constituido también únicamente por quinonadioximas. La cantidad de uso asciende preferentemente a del 1,5 - 6,0 % en peso, en particular para quinonadioximas, independientemente de si éstas se usan junto con azufre o no.

En una forma de realización preferente, la composición contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición

c) del 10 % al 45 % en peso, preferentemente del 15 % al 40 % en peso y en particular del 25 % al 36 % en peso de carga.

Las cargas pueden seleccionarse de una pluralidad de materiales. En particular pueden mencionarse en este caso: cretas, carbonatos de calcio naturales o triturados, carbonatos de calcio-magnesio, ácido silícico (en inglés: “silica”), silicatos, talco, barita así como hollín. Puede ser conveniente que al menos una parte de las cargas esté pretratada en superficie. En particular ha resultado conveniente, en el caso de los distintos carbonatos de calcio o cretas, un revestimiento con ácido esteárico para la reducción de la humedad incorporada y para la reducción de la sensibilidad a la humedad de la composición curada. Como cargas han resultado favorables para propiedades de amortiguación acústica buenas en particular cargas con una proporción de aspecto grande (= cargas en forma de laminillas con espesor más pequeño en comparación con la extensión en el plano de la laminilla: el espesor de manera perpendicular al plano de la laminilla es como máximo 1/10 de la extensión más pequeña en el plano de la laminilla) tal como en particular silicatos estratificados, de manera especialmente preferente mica, talco y grafito.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener aún adicionalmente a estas cargas para la unión de humedad entre el 0 % y el 8 % en peso, preferentemente entre el 1 % y el 6 % en peso de óxido de calcio.

Preferentemente se ajusta la composición de acuerdo con la invención de modo que ésta se expanda (“se espume”, “se hinche”) durante o antes del curado térmico. Mediante esto se produce un aumento de volumen irreversible que permite rellenar cavidades o espacios intermedios mejor completamente con la masa curada. Para este fin se prefiere que la composición contenga los denominados agentes expansores (componente d).

Como agentes expansores son adecuados en principio todos los agentes expansores conocidos, tales como por ejemplo los “agentes expansores químicos” que liberan gases mediante descomposición, o “agentes expansores físicos”, es decir esferas huecas de expansión. Los ejemplos de los agentes expansores mencionados en primer lugar son azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, di-nitrosopentametilentetramina, hidrazida del ácido 4,4'-oxibis(bencenosulfónico), difenilsulfon-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida. Se prefieren especialmente las microesferas huecas de plástico que pueden expandirse a base de copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de acrilonitrilo/(met)acrilato. Éstos pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con el nombre “Dualite®” o “Expancel®” de las empresas Pierce & Stevens o Casco Nobel.

La cantidad de agente expansor se selecciona preferentemente de modo que aumente irreversiblemente el volumen de la masa durante el calentamiento hasta la temperatura de activación (o temperatura de expansión) en al menos el 10 %, preferentemente al menos el 50 % y en particular al menos el 100 %. Por esto ha de entenderse que la masa de manera adicional a la extensión térmica normal y reversible de acuerdo con su coeficiente de extensión térmica aumente irreversiblemente su volumen en comparación con el volumen de partida a temperatura ambiente (22 °C) durante el calentamiento hasta la temperatura de activación de manera que tras el enfriamiento de nuevo hasta temperatura ambiente sea más grande que anteriormente en al menos el 10 %, preferentemente en al menos el 50 % y en particular al menos el 100 %. El grado de expansión indicado se refiere por tanto al volumen de la masa a temperatura ambiente antes y tras el calentamiento temporal hasta la temperatura de activación. El límite superior del grado de expansión, o sea el aumento de volumen irreversible, puede ajustarse mediante la selección de la cantidad de agente expansor de modo que se encuentre en un 600 %, en particular en un 300 %. Por tanto se prefiere un grado de espuma en el intervalo del 100 % al 300 %. El grado de espuma puede determinarse mediante

comparación de volumen (sin delimitación espacial durante la formación de espuma, es decir la formación de espuma se realiza de manera tridimensional) o mediante comparación de las densidades antes y tras la formación de espuma. Al menos uno de estos procedimientos debe dar como resultado un valor en el intervalo mencionados anteriormente.

5 La cantidad de agente expansor necesaria para ello depende del tipo exacto del agente expansor y puede ajustarse de manera empírica o debido a recomendaciones del fabricante. Como punto de partida puede valer que para el fin de aplicación previsto en el presente documento la composición de acuerdo con la invención contenga, con respecto a toda la composición, hasta el 6 % en peso, preferentemente hasta el 4 % en peso, y preferentemente al menos el 0,2 % en peso de agente expansor.

En otra forma de realización preferente, la composición contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición,

15 e) hasta el 12 % en peso, preferentemente hasta el 9 % en peso y en particular hasta el 5 % en peso, y preferentemente al menos el 1 % en peso de caucho sólido y/o polímeros termoplásticos y/o f) hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 12 % en peso, y preferentemente al menos el 1 % en peso, en particular al menos el 2,5 % en peso de polidieno (preferentemente polibutadieno) con una masa molar en el intervalo de 1000 a 10000, que presenta grupos carboxilo, hidroxilo o amino. Preferentemente están presentes simultáneamente ambos de estos componentes e) y f). Los dos componentes mejoran la tenacidad de la composición curada, mejorando los componentes f) adicionalmente la adherencia sobre sustratos metálicos debido a los grupos carboxilo.

20 Como componente e) son adecuados en particular cauchos sólidos a base de polibutadieno, preferentemente con una muy alta proporción de dobles enlaces 1,4-cis (habitualmente superior al 85 %), caucho de estireno-butadieno (copolímeros de estireno-butadieno-estireno, SBS), caucho de butadieno-acrilonitrilo, cauchos de estireno-isopreno (copolímeros de estireno-isopreno-estireno, SIS), copolímeros de estireno-etileno/propileno-estireno, SEPS, copolímeros de estireno-etileno/etileno/propileno-estireno, SEEPS, caucho de isopreno sintético o natural, policiclooctenámico, caucho de butilo o caucho de poliuretano.

25 Las propiedades de amortiguación acústica de la composición de acuerdo con la invención se mejoran cuando ésta contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición,

35 g) hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso y en particular hasta el 25 % en peso, y preferentemente al menos el 2 % en peso, en particular al menos el 5 % en peso de resina de hidrocarburo.

40 La resina de hidrocarburo contribuye a llevar la temperatura de transición vítrea de la masa curada al intervalo deseado de aproximadamente -5 °C a aproximadamente +40 °C. Entonces, la amortiguación acústica a las temperaturas ambiente habituales está especialmente marcada. Las resinas pueden ser completamente alifáticas o pueden presentar estructuras alifáticas y aromáticas o pueden ser resinas alifáticas modificadas de manera aromática. Para ello pueden usarse productos comerciales tales como por ejemplo Escorez™ 1102, Escorez™ 2173, Escorez™ 2184, Escorez™ 2101, Escorez™ 2105 y Nevtac™ 10.

45 Las resinas con un punto de ablandamiento > 10 °C, preferentemente con un punto de ablandamiento > 40 °C y en particular con un punto de ablandamiento > 70 °C, que son compatibles con la matriz polimérica, contribuyen al desplazamiento de la temperatura de transición vítrea al intervalo deseado de aproximadamente -5 a aproximadamente + 40 °C y aumentan el máximo de la tangente de delta.

50 Para la mejor procesabilidad de la composición no curada y para la mejora de las propiedades mecánicas de la composición curada se prefiere que la composición no curada contenga adicionalmente

h) hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso y en particular hasta el 25 % en peso, y preferentemente al menos el 2 % en peso, en particular al menos el 5 % en peso de ablandadores.

55 Para ello se tienen en consideración por ejemplo los ésteres de ácido ftálico conocidos como ablandadores, aceites de hidrocarburo tales como por ejemplo aceite blanco, aceite natural líquido a 22 °C (ésteres de glicerina de ácido graso tales como por ejemplo los denominados triglicéridos, por ejemplo aceite de colza, aceite de soja, aceite de nuez, aceite de linaza, aceite de girasol, aceite de oliva, etc.).

60 En particular, la presencia simultánea de los componentes g) y h) en la composición mejoran las propiedades de amortiguación acústica, es decir elevan el máximo del factor de pérdida tangente de delta al intervalo deseado de aproximadamente -5 °C a aproximadamente + 40 °C y ensanchan el pico de la tangente de delta.

65 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener además cargas de fibra que refuerzan la estructura, preferentemente a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster, siendo estas fibras preferentemente fibras cortas en forma de fibras de

pulpa o fibras cortadas. Las fibras deben tener a este respecto de manera especialmente preferente una longitud de fibra promedio entre 100 μm y 250 μm y un diámetro de 5 a 20 μm . A este respecto, las fibras más largas no deben sobrepasar de 1000 μm a 2000 μm . Según esto se prefieren especialmente fibras de vidrio, fibras de poliamida del tipo de las fibras de aramida o también fibras de poliéster. El contenido de la composición en fibras, en tanto que estén presentes, asciende preferentemente a del 0,5 % al 10 % en peso.

Se prefiere que la composición adicionalmente contenga además de los componentes esenciales mencionados en la reivindicación 1 al menos uno de los componentes c) a h), de modo que la composición corresponda a al menos una de las combinaciones: a) + b) + c), a) + b) + d), a) + b) + e), a) + b) + f), a) + b) + g), a) + b) + h). De manera especialmente preferente, la composición de acuerdo con la invención contiene simultáneamente todos los componentes a) a h) mencionados anteriormente en las cantidades indicadas, debiendo estar presente como sistema de vulcanización sin embargo sólo uno de los sistemas mencionados b1), b2) o b3).

La siguiente tabla proporciona un resumen sobre posibles composiciones de acuerdo con la invención:

Componente	Composición general	Composición preferente	Composición especialmente preferente
caucho sólido	0 - 12 %	0 - 9 %	1,5 - 5,0 %
copolímero de bloque de amortiguación acústica	5 - 65 %	10 - 50 %	15 - 45 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 1000 - 10.0000 g/mol)	0 - 25 %	1 - 12 %	2,5 - 9 %
ablandador	0 - 40 %	2 - 30 %	5 - 25 %
resina de hidrocarburo	0 - 40 %	2 - 30 %	5 - 25 %
azufre	0,5 - 6,5 %	0,8 - 4,0 %	1,0 - 3,0 %
agente acelerador de la vulcanización (MBTS, MBT, ZMBT, ZBEC, CBS, etc.)	0,25 - 7,5 %	0,5 - 5 %	0,8 - 4 %
agente expansor químico (inclusive activador)	0 - 6 %	0,2 - 4 %	0,5 - 3 %
agente expansor físico	0 - 6 %	0 - 4 %	0 - 1,5 %
óxido de cinc	0 - 10 %	0 - 8 %	0,5 - 7 %
sal de sodio del hexametilen-1,6-bis(tiosulfato)	0 - 2,5 %	0,1 - 1,8 %	0,4 - 1,3 %
antioxidantes (por ejemplo 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol))	0 - 1,5 %	0,1 - 1,0 %	0,2 - 0,7 %
óxido de calcio	0 - 8 %	1 - 6 %	2,5 - 5,5 %
hollín	0 - 5 %	0,1 - 3 %	0,3 - 2 %
carga (carbonato de calcio, grafito, talco, mica, etc.)	10 - 45 %	15 - 40 %	25 - 36 %
carbonato de calcio, revestido	0 - 30 %	0 - 18 %	0 - 12 %

Además pueden estar contenidas fibras, agentes aceleradores adicionales u otros típicos, otros agentes de reticulación tales como peróxidos o benzoquinonadioxima, otros antioxidantes, co-activadores y otros catalizadores, agentes expansores, aceites, resinas, agentes protectores frente al envejecimiento, coadyuvantes de reología, agentes adhesivos, pigmentos y polímeros termoplásticos (SEPS, SEEPS, PE, PP, PVC, TPU).

La ventaja de la composición de acuerdo con la invención se encuentra en que ésta puede ajustarse con una proporción correspondientemente seleccionada de componentes líquidos y sólidos a 22 °C de modo que ésta pueda aplicarse automáticamente (por ejemplo con robots) o manualmente con instalaciones de aplicación convencionales para adhesivos y sustancias obturadoras en la industria automovilística a una temperatura de como máximo 60 °C. Para ello es decisivo que los copolímeros que contienen dobles enlaces olefínicos a) sean líquidos o pastosos a 22 °C. La composición de acuerdo con la invención está por tanto preferentemente caracterizada por que presenta a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 60 °C una viscosidad tal que pueda bombearse con una bomba (por ejemplo una bomba centrífuga, bomba de ruedas dentadas o bomba de émbolo aspirante, tal como son habituales e los aparatos de aplicación convencionales mencionados.

Otro aspecto de la presente invención se encuentra en la aplicación de la composición de acuerdo con la invención. Por tanto comprende la invención también un procedimiento para la aplicación de la composición de acuerdo con la invención, caracterizado por que se transporta la composición a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 60 °C con una bomba (ejemplos de bomba tal como anteriormente) hacia el sitio de aplicación y se aplica en el estado líquido o pastoso sobre un sustrato engrasado, no tratado o limpio.

La composición de acuerdo con la invención puede curarse térmicamente tras la aplicación, para lo cual pueden usarse los hornos existentes habitualmente en el respectivo segmento industrial de la construcción de vehículos o aparatos para el secado al horno del lacado. La temperatura de activación para el curado térmico y eventualmente la formación de espuma se encuentra preferentemente en el intervalo de 120 °C a 220 °C. Esta temperatura debe mantenerse preferentemente durante un periodo en el intervalo de 10 a 150 minutos.

Tras el curado de la masa, la temperatura de transición vítrea de la masa curada, medida con un procedimiento de DMA (véase anteriormente) se encuentra preferentemente en el intervalo de - 5 °C a + 40 °C. Entonces, la amortiguación acústica a las temperaturas ambiente habituales está especialmente marcada. El factor de pérdida máximo medido con un procedimiento de DMA $\tan \delta$ (detalles para la medición: véase la parte experimental) en el intervalo de frecuencia de 0 a 500 Hz a una temperatura en el intervalo de -5 °C a +40 °C asciende a al menos 0,50, preferentemente al menos 0,9, en particular al menos 1,1, lo que pone de manifiesto el buen comportamiento de amortiguación acústica. "A una temperatura en el intervalo de -5 °C a +40 °C" significa que el valor mínimo mencionado para $\tan \delta$ se consigue a cualquier temperatura en el intervalo mencionado. El módulo de almacenamiento E' de la masa curada se encuentra en el intervalo de 0,1 y - 10000 MPa con un factor de pérdida tangente de delta de al menos el 0,50, preferentemente al menos 0,9 y en particular al menos 1,1 y el módulo de almacenamiento G' en el intervalo de 0,1 y - 10000 MPa con una frecuencia de 0 a 500 Hz.

Además se caracteriza la composición de acuerdo con la invención tras el curado por buenas propiedades de revestimiento (ninguna entrada de componentes) así como por una dureza suficiente: Shore A < 30 divisiones de escala.

La medición de la dureza según Shore para elastómeros está determinada en la norma DIN 53505. En la medición de Shore A sirve la profundidad de penetración de una aguja con punta roma en el material que va a someterse a prueba como una medida para la correspondiente dureza Shore, que se mide en una escala de 0 Shore a 100 Shore (0 milímetros de profundidad de penetración). El tiempo de retención asciende a 3 segundos.

Las composiciones se usan en particular como relleno inferior así como adhesivo y sustancia obturadora para piezas montables tales como puertas, portones frontales y traseros, zona de techo, frontal y de suelo, sin embargo también directamente en el habitáculo para vehículos (automóviles, camiones, autobús) o para la fabricación de vehículos sobre carriles. Pueden usarse también en la construcción de aparatos, cuando deben amortiguarse oscilaciones acústicas que pueden partir por ejemplo de motores, engranajes o bombas (generalmente: de generadores de oscilaciones mediante máquinas giratorias). Por tanto, la presente invención comprende también el uso de una composición de acuerdo con la invención como material de amortiguación acústica en la construcción de vehículos o aparatos.

EJEMPLOS

Las siguientes tablas contienen ejemplos comparativos y ejemplos de composiciones de acuerdo con la invención, datos sobre la dureza y el comportamiento de formación de espuma, así como sobre las propiedades de amortiguación acústica, expresadas en el factor de pérdida $\tan \delta$. El procedimiento de medición es un procedimiento de DMA conforme a la norma DIN EN ISO 6721, tal como se describió anteriormente.

Las velocidades de expansión se determinaron de manera abierta, o sea sin limitación geométrica de la muestra, mediante comparación de los volúmenes de la muestra antes y tras la formación de espuma y curado (a la temperatura respectivamente indicada en las tablas).

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1:

aceite de colza	8,7 %
copolímero de bloque de poliestireno-poliisopreno, Tg -63 °C, contenido en estireno del 17 %, Pm: 31.000 g/mol	30,7 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,2 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,8 %
grafito	32,7 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,0 %
microesferas huecas expansibles	2,1 %
azodicarbonamida	1,9 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	1,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,10 %

ES 2 542 071 T3

benzoquinonadioxima	2,1 %
ZBEC	2,9 %
azufre	2,0 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	< -15 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,15
tangente de delta máxima	0,41
Shore A	19
expansión (30 min @180 °C)	250 %

Ejemplo comparativo 2:

aceite de colza	8,7 %
poliisopreno, Tg -63 °C, Pm: 29.000 g/mol	30,7 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,2 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,8 %
grafito	32,7 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,0 %
microesferas huecas expansibles	2,1 %
azodicarbonamida	1,9 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	1,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,10 %
benzoquinonadioxima	2,1 %
ZBEC	2,9 %
azufre	2,0 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	< -15 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,15
tangente de delta máxima	0,27
Shore A	19
expansión (30 min @180 °C)	195 %

5 Ejemplo comparativo 3:

aceite de colza	8,7 %
poliisopreno, Tg -25 °C, Pm: 25.000 g/mol	30,7 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,2 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 q/mol)	2,8 %
grafito	32,7 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,0 %
microesferas huecas expansibles	2,1 %
azodicarbonamida	1,9 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	1,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,10 %
benzoquinonadioxima	2,1 %
ZBEC	2,9 %
azufre	2,0 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	-15 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,21
tangente de delta máxima	0,55
Shore A	45
expansión (30 min @180 °C)	163 %

ES 2 542 071 T3

Ejemplo comparativo 4:

polibutadieno líquido (PM = 1000 g/mol)	2,0 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	7,8 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	4,0 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 1300 g/mol)	1,5 %
polibutadieno líquido (PM = 2200 g/mol)	23,5 %
creta	31,8 %
creta revestida	17,3 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,5 %
hollín	0,5 %
óxido de cinc	3,0 %
óxido de calcio	2,5 %
microesferas huecas expansibles	0,5 %
azodicarbonamida	1,5 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
azufre	2,5 %
MBTS	1,0 %
Tg de producto	-10 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,11
tangente de delta máxima	0,16
Shore A	50
expansión (30 min @180 °C)	140 %

Composiciones de acuerdo con la invención:

5

Ejemplo 1:

aceite de colza	8,7 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -14 °C, contenido en estireno del 22 %, proporción de vinilo del 65 % en mol, Pm 8400 g/mol	30,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,2 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,8 %
grafito	32,8 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,7 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,0 %
microesferas huecas expansibles	2,0 %
azodicarbonamida	1,9 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	1,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,10 %
benzoquinonadioxima	2,1 %
ZBEC	3,9 %
azufre	2,0 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	0 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,57
tangente de delta máxima	0,68
Shore A	15
expansión (30 min @180 °C)	553 %

Ejemplo 2:

10

aceite de colza	8,7 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -14 °C, contenido en estireno del 22 %, proporción de vinilo del 65 % en mol, Pm 8400 g/mol	30,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,2 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,8 %

ES 2 542 071 T3

grafito	32,8 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,7 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,0 %
microesferas huecas expansibles	0,9 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	2,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,10 %
benzoquinonadioxima	2,1 %
ZBEC	3,9 %
azufre	2,0 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	0 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,60
tangente de delta máxima	0,75
Shore A	20
expansión (30 min @180 °C)	284 %

Ejemplo 3:

aceite de colza	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -14 °C, contenido en estireno del 22 %, proporción de vinilo del 65 % en mol, Pm 8400 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
grafito	23,9 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
microesferas huecas expansibles	0,9 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,8 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	4,5 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,93
tangente de delta máxima	0,96
Shore A	23
expansión (30 min @180 °C)	195 %

5 Ejemplo 4:

aceite de colza	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -14 °C, contenido en estireno del 22 %, proporción de vinilo del 65 % en mol, Pm 85400 g/mol	31,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
mica moscovita	33,9 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %

ES 2 542 071 T3

microesferas huecas expansibles	0,9 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	4,5 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,99
tangente de delta máxima	1,04
Shore A	23
expansión (30 min @180 °C)	185 %

Ejemplo 5:

aceite de colza	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
grafito	23,9 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
microesferas huecas expansibles	0,9 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	10 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,94
tangente de delta máxima	0,95
Shore A	16
expansión (30 min @180 °C)	196 %
aceite de colza	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
mica moscovita	23,9 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
microesferas huecas expansibles	0,9 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	12 °C

ES 2 542 071 T3

tangente de delta @ 20 °C	1,25
tangente de delta máxima	1,26
Shore A	14
expansión (30 min @180 °C)	148 %

Ejemplo 7:

DINP	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
mica moscovita	24,7 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	14 °C
tangente de delta @ 20 °C	1,26
tangente de delta máxima	1,29
Shore A	15
expansión (30 min @180 °C)	159 %

5 Ejemplo 8:

aceite de colza	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -14 °C, contenido en estireno del 22 %, proporción de vinilo del 65 % en mol, Pm 8400 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
grafito	25,8 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
microesferas huecas expansibles	0,9 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	2 °C
tangente de delta @ 20 °C	0,91
tangente de delta máxima	0,93
Shore A	23
expansión (30 min @180 °C)	46 %

Ejemplo 9:

DINP	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
mica moscovita	24,7 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	8,5 °C
tangente de delta @ 20 °C	1,26
tangente de delta máxima	1,29
Shore A	17
expansión (30 min @180 °C)	159 %

Ejemplo 10:

5

DINP	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
resina de hidrocarburo alifática, aromáticamente modificada, Tg = 48 °C, punto de ablandamiento 95-101 °C	8,9 %
mica moscovita	15,8 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	20,3 °C
tangente de delta @ 20 °C	1,32
tangente de delta máxima	1,49
Shore A	12
expansión (30 min @180 °C)	140 %

Ejemplo 11:

aceite de colza	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	41,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %

ES 2 542 071 T3

polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
aceite de colza	8,9 %
resina de hidrocarburo alifática, aromáticamente modificada, Tg = 48 °C, punto de ablandamiento 95-101 °C	8,9 %
mica moscovita	15,8 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	12 °C
tangente de delta @ 20 °C	1,37
tangente de delta máxima	1,42
Shore A	15
expansión (30 min @180 °C)	128 %

Ejemplo 12:

aceite de colza	8,9 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	21,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
resina de hidrocarburo alifática, aromáticamente modificada, Tg = 48 °C, punto de ablandamiento 95-101 °C	8,9 %
mica moscovita	35,8 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	19 °C
tangente de delta @ 20 °C	1,38
tangente de delta máxima	1,43
Shore A	11
expansión (30 min @180 °C)	168 %

5 Ejemplo 13:

aceite de colza	14 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 % en mol, Pm 10300 g/mol	21,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %

polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
resina de hidrocarburo alifática, aromáticamente modificada, Tg = 48 °C, punto de ablandamiento 95-101 °C	14,0 %
mica moscovita	25,6 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	9 °C
tangente de delta @ 20 °C	1,40
tangente de delta máxima	1,42
Shore A	17
expansión (30 min @180 °C)	135 %

Ejemplo 14

aceite de colza	14 %
copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, Tg -7 °C, contenido en estireno del 40 %, contenido en vinilo del 55 %, Pm 10300 g/mol	21,8 %
polibutadieno 1,4-cis (sólido)	5,4 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100 g/mol)	2,9 %
resina de hidrocarburo alifática, aromáticamente modificada, punto de ablandamiento 89 °C	14,0 %
mica moscovita	25,6 %
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)	0,4 %
hollín	1,8 %
ácido silícico	1,0 %
óxido de calcio	3,1 %
azodicarbonamida	1,0 %
oxi-bis-sulfo-hidrazida	0,9 %
sal de cinc de ácido bencenosulfínico	0,1 %
benzoquinonadioxima	2,2 %
ZBEC	3,0 %
azufre	2,1 %
MBTS	0,7 %
Tg de producto	12,1 °C
tangente de delta @ 20 °C	1,56
tangente de delta máxima	1,63
Shore A	17
expansión (30 min @180 °C)	142 %

5 Figuras

Figura 1:

Curva patrón para el ejemplo 10:

10 Figura 2

Curva patrón del ejemplo 13:

Figura 3

15

Factor de pérdida tangente de delta conforme a la norma DIN EN ISO 6721:

Figura 4

- 5 Ejemplo de una aplicación de la composición de acuerdo con la invención.
Arriba: dibujo esquemático de una puerta de automóvil con barra de refuerzo (absorbedor de choques laterales) para la protección anti-choque lateral.
Abajo: barra de refuerzo aislada con la composición de amortiguación de oscilaciones aplicada en dos tiras.

REIVINDICACIONES

1. Composición que puede curarse térmicamente que contiene, con respecto a toda la composición,
- 5 a) del 5 % al 90 % en peso de un copolímero que contiene dobles enlaces olefínicos a base de un dieno y de una olefina aromáticamente sustituida, en la que el copolímero es líquido o pastoso a 22 °C, presenta una temperatura de transición vítrea, medida según un procedimiento de DSC, entre - 30 °C y + 15 °C y la proporción de vinilo en la proporción de dieno asciende al menos al 20 % en mol,
- 10 b) un sistema de vulcanización seleccionado del grupo que está constituido por:
- b1) azufre y uno o varios agentes aceleradores,
b2) sistemas de vulcanización peroxídicos o disulfídicos
b3) quinonas, quinonadioximas o dinitrosobenceno.
- 15 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el copolímero a) representa un copolímero de estireno y un dieno.
3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada por que el copolímero a) presenta una proporción de estireno, con respecto al copolímero total, de al menos el 10 % en peso, preferentemente de al menos el 15 % en peso y de como máximo el 60 % en peso, preferentemente de como máximo el 50 % en peso.
- 20 4. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el copolímero a) presenta una masa molar promediada en número de al menos 1000, preferentemente de al menos 2000 y en particular de al menos 5000 y de como máximo 50.000, preferentemente de como máximo 35.000, en particular de como máximo 25.000.
- 25 5. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la proporción de vinilo en la proporción de dieno asciende al menos al 40 % en mol y como máximo al 98 % en mol, preferentemente como máximo al 80 % en mol.
- 30 6. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que ésta contiene como sistema de vulcanización b), con respecto a toda la composición,
- 35 del 0,5 % al 6,5 % en peso de azufre,
del 0,25 % al 20 % en peso de agente acelerador de la vulcanización.
7. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que ésta contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición, c) del 10 % al 45 % en peso de carga.
- 40 8. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que ésta contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición, d) hasta el 6 % en peso, preferentemente hasta el 4 % en peso, y preferentemente al menos el 0,2 % en peso de agente expansor.
- 45 9. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que ésta contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición,
- e) hasta el 12 % en peso, preferentemente hasta el 9 % en peso y en particular hasta el 5 % en peso y preferentemente al menos el 1 % en peso de caucho sólido y/o polímeros termoplásticos
y /o
- 50 f) hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 12 % en peso y preferentemente al menos el 1 % en peso, en particular al menos el 2,5 % en peso de polidieno con una masa molar promediada en número en el intervalo de 1000 a 10.000, que presenta grupos carboxilo.
- 55 10. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que ésta contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición, g) hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso y en particular hasta el 25 % en peso y preferentemente al menos el 2 % en peso, en particular al menos el 5 % en peso de resina de hidrocarburo.
- 60 11. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que ésta contiene adicionalmente, con respecto a toda la composición, h) hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso y en particular hasta el 25 % en peso y preferentemente al menos el 2 % en peso, en particular al menos el 5 % en peso de ablandador.
- 65 12. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que ésta presenta a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 60 °C una viscosidad tal que puede bombearse con una bomba.

13. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que tras el curado de la composición el factor de pérdida $\tan \delta$, medido con un procedimiento de DMA, a una temperatura en el intervalo de -5 °C a +40 °C asciende al menos a 0,50.
- 5 14. Uso de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13 como material de amortiguación acústica en la construcción de vehículos o aparatos.
- 10 15. Procedimiento para la aplicación de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que se transporta la composición a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 60 °C con una bomba hacia el lugar de aplicación y se aplica sobre un sustrato en el estado líquido o pastoso.

Figura 1

Curva patrón del ejemplo 10:

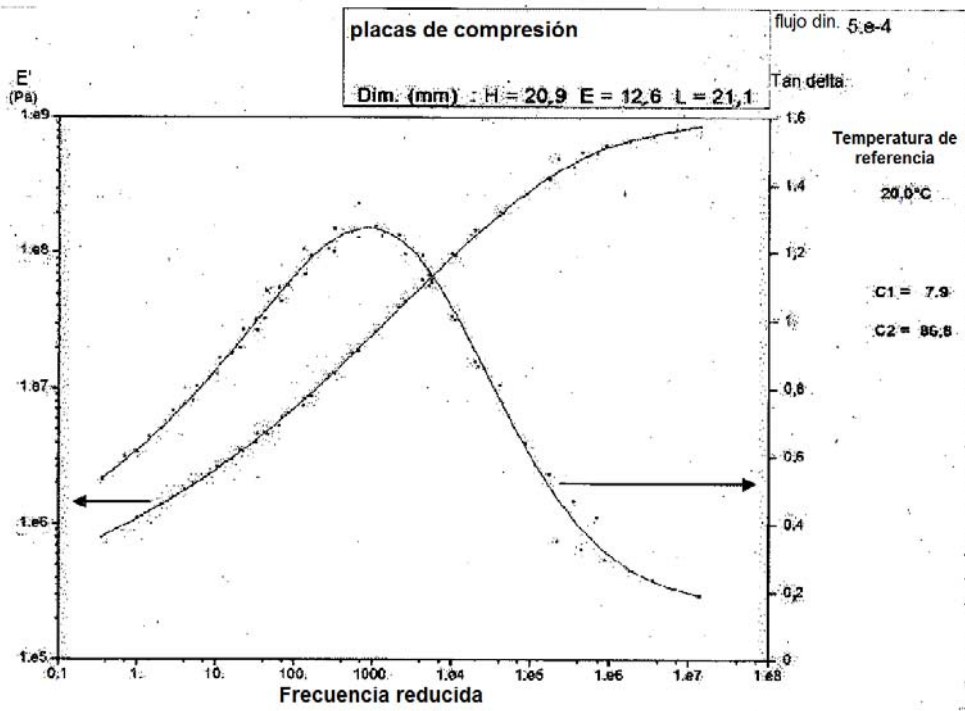


Figura 2

Curva patrón del ejemplo 13:

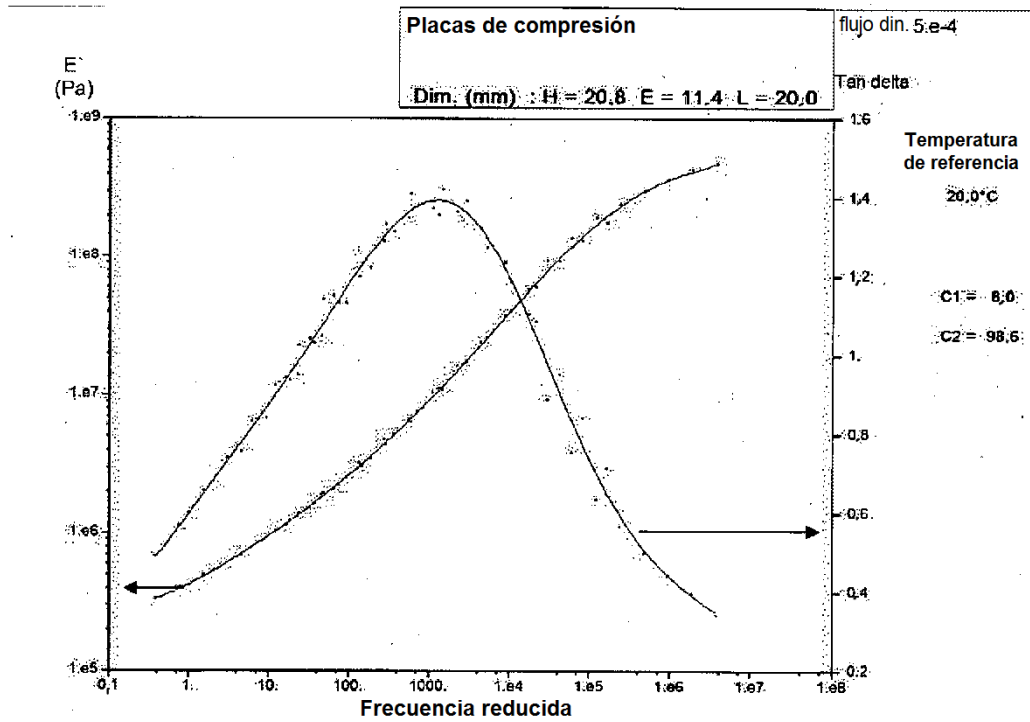


Figura 3

Factor de pérdida tangente de delta conforme a la norma DIN EN ISO 6721

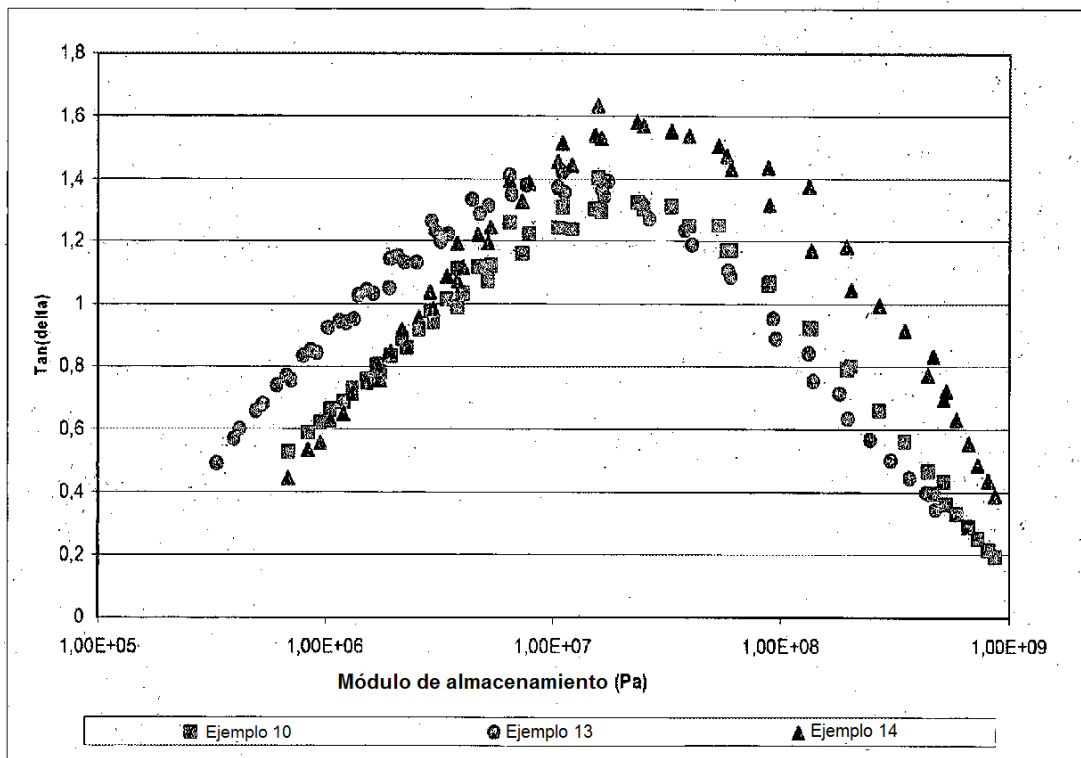


Figura 4

