

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 797**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00 (2006.01)

A61K 33/30 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/EP2014/078162**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091611**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14815678 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3083809**

54 Título: **Composiciones de caucho que pueden curarse con calor con comportamiento de flujo a modo de plastisol**

30 Prioridad:

18.12.2013 DE 102013226505

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

05.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAUER, RALF;
BORN, PETER y
WEIDENAUER, KARIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 692 797 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 de caucho que pueden curarse con calor con comportamiento de flujo a modo de plastisol

5 La invención se refiere a composiciones que pueden curarse con calor a base de cauchos líquidos, que tienen un comportamiento de flujo a modo de plastisol, a su uso en el sector de lacas de automóviles así como a un procedimiento para el revestimiento, sellado, obturación o adhesión de piezas de construcción en el taller de lacado de automóviles.

10 El revestimiento o bien la obturación de piezas de chapa en la construcción de vehículos, en particular en carrocerías de automóviles, se realiza con frecuencia en piezas de chapa revestidas mediante KTL (lacado por inmersión catódico). El curado del sellado de soldadura y masas de revestimiento usados según esto se realiza posteriormente en los hornos de secado de laca. Previamente, las piezas adheridas o bien obturadas recorren etapas de limpieza, fosfatación y de imprimación por inmersión. Mediante los agentes de tratamiento usados en estas etapas pueden lavarse los agentes adhesivos o bien agentes de sellado de las juntas adhesivas. Para satisfacer estos requerimientos se han conocido distintos modos de procedimiento, por ejemplo un curado previo térmico/inductivo de adhesivos/sellantes de baja viscosidad, pastosos, el uso de adhesivos en forma de composiciones que contienen disolventes o adhesivos termosellables, como productos de 2-componentes o también como piezas moldeadas que se aplican por regla general manualmente y en el momento de la aplicación tienen una pegajosidad propia. Estas piezas moldeadas pueden encontrarse a este respecto en forma de banda o cordón redondo o como piezas estampadas o como perfiles de cualquier sección transversal.

15 Las masas de revestimiento de baja viscosidad, pastosas pueden usarse de manera especialmente sencilla mediante aplicaciones de inyección o bien de pulverización o aplicaciones de chorro plano (*flat stream*) o también extrusiones, por tanto se usan muy frecuentemente productos de este tipo en particular a base de plastisoles también en el sector de lacas de automóviles.

20 Por plastisoles se entiende en general dispersiones de plásticos orgánicos en plastificantes, que gelifican con calentamiento hasta temperatura más alta y curan con enfriamiento. Los plastisoles aún usuales actualmente en la práctica contienen muy predominantemente poli(cloruro de vinilo) (PVC) finamente pulverulento que está dispersado en un plastificante líquido y forma una pasta. Los plastisoles de poli(cloruro de vinilo) de este tipo se usan para los más diversos fines. Éstos se usan entre otras cosas como masas de obturación, por ejemplo para obturaciones de soldadura en recipientes metálicos o como adhesivo de soldadura con bordes en la industria metálica, como recubrimientos protectores frente a la corrosión para metales (por ejemplo como protección anticorrosiva de los bajos para automóviles), para la impregnación y revestimiento de sustratos de materiales textiles (por ejemplo como revestimiento del lado trasero de alfombras), como aislamientos de cables etc.. Se han conocido también plastisoles a base de copolímeros de metacrilato (PMMA) finamente pulverulentos o copolímeros de estireno. Los plastisoles de este tipo, en particular a base de PVC o PMMA se usan también en la construcción de automóviles en gran extensión. Para el relleno interior de estructuras de refuerzo tal como capós, tapas del maletero, puertas, construcciones de techo así como para la adhesión de soldadura con bordes y para el sellado de soldaduras de procedimientos de unión de otro tipo. En el caso del uso de plastisoles para estos fines de aplicación son ventajosos sus comportamientos de flujo favorables, en particular a temperatura ambiente. Para garantizar la estabilidad frente a agentes de lavado en las diversas etapas de limpieza, fosfatación e imprimación por inmersión en la fabricación de carrocerías de automóviles, se gelifican inicialmente estas composiciones de plastisol con frecuencia en un proceso de gelificación previa en tanto que su viscosidad sea suficientemente alta para garantizar esta estabilidad frente a agentes de lavado y una resistencia inicial de las piezas de construcción.

25 Además de las ventajas mencionadas previamente, las composiciones de plastisol tienen sin embargo una serie de inconvenientes graves, así muestra su estabilidad frente al envejecimiento grandes debilidades, de modo que mediante la corrosión y, unidas a ello, pérdidas de la adherencia resultan pérdidas de calidad. En particular se ha mostrado que los plastisoles usados en la construcción en bruto pueden tender a la absorción de humedad. En caso de piezas de construcción que únicamente se han gelificado previamente y entonces o bien deben almacenarse de manera temporal durante un tiempo más largo o deben transportarse a sitios de producción separados es esto último especialmente grave. Además, éstas muestran ciertas debilidades en la estabilidad frente al envejecimiento según el ensayo de cambio VDA y ensayo de pulverización de sales de acuerdo con la norma DIN 50021. También la estabilidad en almacenamiento de este tipo de composiciones de plastisol requiere mejoras, dado que éstas tienden ocasionalmente a la separación de la fase dispersa y de la fase líquida. Además tienden éstas a "atascarse", es decir en caso de almacenamiento más largo se vuelve el material, probablemente mediante procesos de aglomeración, altamente viscoso de modo que éste deba someterse antes de la aplicación en primer lugar a un cizallamiento alto para transformarse de nuevo en el estado de baja viscosidad, que pueda inyectarse. Además son muy sensibles las composiciones de plastisol en cuanto a su temperatura de almacenamiento máxima, éstas deben almacenarse en cualquier caso por debajo de 40 °C, ya que de lo contrario se realiza ya una gelificación inicial parcial del plastisol. Además, los plastisoles curados tienen también carácter termoplástico, es decir su resistencia a temperaturas más altas está muy limitada, de modo que no pueden usarse para adhesiones estructurales.

65

Otro inconveniente grave, que se coloca en el foco cada vez más, es el hecho de que los plastisoles usados habitualmente se basan en plastificantes que no se reticulan con la matriz polimérica y por tanto durante un espacio de tiempo más largo salen de las composiciones. Estas emisiones de plastificantes no son ventajosas bajo distintos puntos de vista. Sería deseable por tanto tener a disposición composiciones alternativas que presentaran las propiedades favorables de composiciones de plastisol, es decir en particular una viscosidad suficientemente baja para garantizar una capacidad de pulverización a temperatura ambiente así como una alta elasticidad en el estado curado.

El documento DE 10 2009 028 607 describe composiciones reactivas que curan en caliente, que además de un sistema de vulcanización contienen del 9 % al 15 % en peso de un poliisopreno líquido y del 16 % al 29 % en peso de un polibutadieno líquido. El documento DE 10 2009 026 824 A1 describe composiciones térmicamente curables, que además de un sistema de vulcanización contienen un polímero que contiene dobles enlaces olefínicos y que son especialmente adecuadas para el aislamiento acústico.

Como adhesivos o masas de obturación y de sellado alternativos se han propuesto por tanto recientemente de manera reforzada composiciones a base de mezclas de cauchos que pueden vulcanizarse (documentos EP 0 097 394 B1, DE 3834818 C, EP 0 441 244 B1, EP 0 309 903 B1, WO 96/23040, WO99/03946, WO 02/48255 A2).

Las composiciones de caucho del estado de la técnica mencionado anteriormente si bien son generalmente muy adecuadas para su uso en la construcción en bruto en la fabricación de automóviles, también presentan una propiedad excelente con respecto a la estabilidad frente a agentes de lavado, su estabilidad frente al envejecimiento y a las propiedades técnicas requeridas. Sin embargo, un inconveniente esencial de estas masas de caucho es su muy alta viscosidad, de modo que éstas pueden aplicarse por regla general de manera que solo puedan bombearse en caliente. Éstas no pueden aplicarse con procedimientos de inyección convencionales, tal como por ejemplo el procedimiento *airless*. Otro inconveniente son los costes más altos de formulaciones de este tipo. Finalmente ha crecido recientemente de manera continua la necesidad de formular también masas de sellado y de revestimiento de este tipo a base de materias primas naturales y/o renovables.

De manera correspondiente a esto, el objetivo de la presente invención era desarrollar composiciones que pueden curarse con calor, que pudieran compararse en cuanto a su aplicabilidad y sus propiedades mecánicas con composiciones de plastisol o bien composiciones conocidas a base de cauchos líquidos, sin embargo superaran los inconvenientes conocidos. En particular, el objetivo consistía en facilitar composiciones que presentaran la viscosidad y con ello la procesabilidad de composiciones de plastisol convencionales, sin embargo a este respecto estuvieran libres de plastificantes y disolventes y que en comparación con composiciones de caucho conocidas fueran más económicas, presentaran una proporción más alta de materias primas naturales y/o renovables y viscosidades más bajas. Además, las composiciones debían presentar propiedades mecánicas que fueran comparables con las composiciones usadas de momento.

Sorprendentemente se encontró que pueden conseguirse las propiedades deseadas mediante una composición que puede curarse con calor a base de aceites vegetales, elastómeros líquidos naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanización. Estos sistemas se caracterizan por una buena aplicabilidad y excelentes propiedades mecánicas en el estado curado. En el caso de la reticulación en caliente (vulcanización) se producen a partir de los sistemas de acuerdo con la invención estructuras elastoméricas libre de adhesivos a modo de caucho.

Un primer objeto de la presente invención son, de manera correspondiente a esto, composiciones reactivas que pueden curarse con calor que contienen

(a) al menos un poliisopreno líquido, preferentemente al menos un cis-1,4-poliisopreno, en una cantidad del 1 % al 25 % en peso, preferentemente del 1 % al 15 % en peso, en particular del 3 % al 10 % en peso con respecto a la composición total;

(b) al menos un polibutadieno líquido, funcionalizado en una cantidad del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, en particular del 0,5 % al 3 % en peso con respecto a la composición total;

(c) una fracción de triglicéridos, cuya distribución de ácidos grasos presenta una proporción de al menos el 5 % en peso, en particular de al menos el 60 % en peso, de uno o varios ácidos grasos omega-3 y/o de uno o varios ácidos grasos omega-6, en una cantidad del 1 % al 40 % en peso, preferentemente del 1 % al 25 % en peso, en particular del 5 % al 25 % en peso con respecto a la composición total; y

(d) al menos un agente de vulcanización;

en la que la proporción de polímeros sintéticos, que presentan al menos un doble enlace C=C y/o al menos un triple enlace C≡C, asciende a al menos el 7,5 % en peso, preferentemente al 9 % en peso, con respecto a la composición total.

Otro objeto de la presente invención es el uso de estas composiciones reactivas, que curan con calor como sellante, masa de sellado o masa de revestimiento, en particular en el taller de lacado de automóviles.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento, en particular en el taller de lacado de automóviles, para la unión de piezas de construcción y/o obturación de juntas entre piezas de construcción, en particular para el sellado de soldaduras gruesas y/o finas o revestimiento de la base inferior, que incluye las siguientes etapas de procedimiento esenciales:

- a) aplicar la composición mencionada anteriormente sobre al menos una pieza de construcción, en particular mediante pulverización o extrusión;
- b) ensamblar las piezas de construcción, eventualmente seguida de la soldadura (puntual), rebordeado, atornillado y/o remachado; y
- c) calentar las piezas de construcción para el curado de la composición, eventualmente con fijación mecánica de las piezas de construcción.

Aún otro objeto de la invención es un procedimiento para el revestimiento de piezas de construcción, en el que el procedimiento incluye:

- a) aplicar mediante pulverización una composición de acuerdo con la invención sobre la superficie de la pieza de construcción; y
- b) calentar la pieza de construcción revestida para el curado de la composición.

El término "líquido", tal como se usa en el presente documento, se refiere al estado de agregado a temperatura ambiente, es decir a 20 °C, y ha de entenderse de modo que el producto pueda verterse bajo la influencia de la gravedad desde un recipiente.

"Al menos uno", tal como se usa en el presente documento, significa 1 o más, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. Con respecto a una sustancia constitutiva se refiere la indicación al tipo de sustancia constitutiva y no al número absoluto de las moléculas. "Al menos un poliisopreno líquido" significa por consiguiente por ejemplo al menos un tipo de poliisopreno líquido, es decir que puede usarse un tipo de poliisopreno líquido o una mezcla de varios poliisoprenos líquidos distintos. De manera conjunta con indicaciones de peso se refiere la indicación a todos los compuestos del tipo indicado que están contenidos en la composición/mezcla, es decir que la composición más allá de la cantidad indicada de los correspondientes compuestos no contiene otros compuestos de este tipo.

Todas las indicaciones de porcentaje que se realizan en relación con las composiciones descritas en el presente documento se refieren, siempre que no se indique explícitamente de otra manera, al % en peso, en cada caso con respecto a la respectiva composición.

Siempre que se haga referencia en la presente solicitud a pesos moleculares, se refieren las indicaciones, siempre que no se indique lo contrario, al promedio en peso, es decir el valor M_w . El peso molecular puede determinarse por medio de CPG, calibrándose frente a un patrón de poliestireno.

Las composiciones de acuerdo con la invención están preferentemente libres de cauchos sólidos, es decir de cauchos con un peso molecular de 100000 o más altos. Se prefiere además que las composiciones de la invención sean líquidas.

En distintas formas de realización de la invención, comprende el al menos un poliisopreno líquido uno o varios cis-1,4-poliisoprenos líquidos con un peso molecular entre 10000 y 70000, preferentemente entre 15000 y 50000, en particular 20000 y 50000. Estos poliisoprenos líquidos llevan la elasticidad necesaria y alta resistencia de las composiciones de caucho curadas.

Las composiciones contienen además al menos un polibutadieno líquido, funcionalizado, en particular 1,4- y/o 1,2-polibutadieno, en las que estos polímeros tienen grupos funcionales terminales y/o laterales (distribuidos de manera estadística). Ejemplos de grupos funcionales de este tipo son grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido carboxílico o epoxi, en particular grupos carboxi. El peso molecular de estos cauchos líquidos se encuentra normalmente por debajo de 20000, preferentemente entre 900 y 10000.

Ha resultado conveniente usar preferentemente mezclas de cauchos líquidos de distintos pesos moleculares y distinta configuración en relación a los dobles enlaces restantes. Para la obtención de la adherencia óptima sobre los diversos sustratos se usa en las formulaciones especialmente preferentes proporcionalmente un componente de caucho líquido con grupos hidroxilo o bien grupos carboxilo.

La proporción de polímeros sintéticos, que presentan al menos un doble enlace $C=C$ y/o al menos un triple enlace $C\equiv C$, en la composición asciende a al menos el 7,5 % en peso, preferentemente al 9 % en peso con respecto a la composición total. Por los polímeros sintéticos mencionados en el presente documento se entiende todos los polímeros preparados de manera sintética que presentan al menos un doble enlace $C=C$ y/o al menos un triple enlace $C\equiv C$. Ejemplos de tales polímeros sintéticos pueden deducirse del siguiente grupo de los homo- y/o copolímeros:

- polibutadienos, en particular die 1,4- y 1,2-polibutadienos,
- polibutenos,
- poliisobutilenos,
- copolímeros de estireno-butadieno y
- 5 - copolímeros de butadienoacrilonitrilo.

Las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención contienen al menos una fracción de triglicéridos, cuya distribución de ácidos grasos presenta una proporción de al menos el 5 % en peso, en particular de al menos el 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente de al menos el 60 % en peso, de uno o 10 varios ácidos grasos omega-3 y/o de uno o varios ácidos grasos omega-6. Preferentemente, la fracción de triglicéridos es líquida y de manera especialmente preferente al menos un aceite vegetal.

Por una "fracción de triglicéridos" se entiende de acuerdo con la invención la suma de todos los triglicéridos contenidos en la composición, es decir el éster triple del glicerol con tres moléculas de ácidos grasos. A este 15 respecto para la determinación de la fracción de triglicéridos no desempeña ningún papel de qué materia prima usada proceden los triglicéridos.

La distribución de ácidos grasos de una fracción de triglicéridos indica de acuerdo con la invención las proporciones en masa de los distintos ácidos grasos con respecto a la masa total de los ácidos grasos en la fracción de 20 triglicéridos; las distintas proporciones se determinan a este respecto habitualmente tras la liberación de los ácidos grasos como éster metílico mediante cromatografía de gases. De manera correspondiente a esto, la masa del glicerol no entra conjuntamente en este cálculo.

Los ácidos grasos omega-3 preferentes de acuerdo con la invención son ácido hexadecatrienoico (16:3; (ω -3)), 25 ácido alfa-linolénico (18:3 (ω -3)), ácido estearidónico (18:4; (ω -3)), ácido eicosatrienoico (20:3; (ω -3)), ácido eicosatetraenoico (20:4; (ω -3)), ácido eicosapentaenoico (20:5; (ω -3)), ácido heneicosapentaenoico (21:5; (ω -3)), ácido docosapentaenoico (22:5; (ω -3)), ácido docosahexaenoico (22:6; (ω -3)), ácido tetracosapentaenoico (24:5; (ω -3)) y ácido tetracosahexaenoico (24:6; (ω -3)). Los ácidos grasos omega-3 especialmente preferentes de acuerdo con la invención son ácido alfa-linolénico (18:3 (ω -3)) y ácido eicosapentaenoico (20:5; (ω -3)). El ácido alfa- 30 linoléico (18:3 (ω -3)) es de acuerdo con la invención un ácido graso omega-3 muy especialmente preferente.

Los ácidos grasos omega-6 preferentes de acuerdo con la invención son ácido linoleico (18:2; (ω -6)), ácido gamma- 35 linoléico (18:3; (ω -6)), ácido caléndico (18:3; (ω -6)), ácido eicosadienoico (20:2; (ω -6)), ácido dihomogammalinoléico (20:3; (ω -6)), ácido araquidónico (20:4; (ω -6)), ácido docosadienoico (22:2; (ω -6)), ácido docosatetraenoico (22:4; (ω -6)), ácido docosapentaenoico (22:5; (ω -6)), ácido tetracosatetraenoico (24:4; (ω -6)) y ácido tetracosapentaenoico (24:5; (ω -6)). Los ácidos grasos omega-6 especialmente preferentes de acuerdo con la invención son ácido linoleico (18:2; (ω -6)), ácido gamma-linolénico (18:3; (ω -6)) y ácido araquidónico (20:4; (ω -6)). El ácido linoleico (18:2 (ω -6)) es de acuerdo con la invención un ácido graso omega-6 muy especialmente 40 preferente.

Pudieron obtenerse propiedades mecánicas especialmente buenas cuando la fracción de triglicéridos presentaba una distribución de ácidos grasos con una proporción de al menos el 4 % en peso, en particular al menos el 20 % en peso, de uno o varios ácidos grasos omega-3.

Ha resultado ventajoso de acuerdo con la invención cuando al menos el 40 % en peso, en particular el 60 % en peso, muy especialmente el 100 % en peso de la fracción de triglicéridos es líquida a 25 °C, es decir se encuentra en forma de un aceite.

Además ha resultado ventajoso cuando la fracción de triglicéridos con las proporciones de acuerdo con la invención 50 de ácidos grasos omega-3 y/o ácidos grasos omega-6 proceden de una fuente natural, por ejemplo correspondientes aceites vegetales y/o animales. Aunque a este respecto se prefieran especialmente de acuerdo con la invención aceites vegetales, está comprendido conjuntamente de acuerdo con la invención también un uso de aceites animales, tal como por ejemplo aceite de pescado o aceite de hígado de bacalao.

Las fracciones de triglicéridos de acuerdo con la invención están contenidas por ejemplo en aceite de girasol, aceite de colza, aceite de soja, talloil, aceite de ricino, aceite de camelina, aceite de madera de China, aceite de linaza y/o 55 aceite de cáñamo. La fracción de triglicéridos se usa por tanto preferentemente en forma de aceite de girasol, aceite de colza, aceite de soja, talloil, aceite de ricino, aceite de camelina, aceite de madera de China, aceite de linaza, aceite de cáñamo y mezclas de los mismos, en particular talloil, aceite de linaza, aceite de cáñamo y/o aceite de ricino, de manera especialmente preferente aceite de linaza y aceite de cáñamo. El uso de aceite de linaza es muy especialmente preferente, en particular aceite de semilla de lino, que representa un aceite de linaza purificado. También el uso de una combinación de dos, tres o varios aceites adecuados, tal como por ejemplo

- aceite de girasol y aceite de colza
- 65 - aceite de girasol y aceite de soja
- aceite de girasol y talloil,

- aceite de girasol y aceite de camelina
- aceite de girasol y aceite de madera de China,
- aceite de girasol y aceite de linaza,
- aceite de girasol y aceite de cáñamo,
- 5 - aceite de colza y aceite de soja,
- aceite de colza y talloil,
- aceite de colza y aceite de camelina,
- aceite de colza y aceite de madera de China,
- aceite de colza y aceite de linaza,
- 10 - aceite de colza y aceite de cáñamo,
- aceite de soja y talloil,
- aceite de soja y aceite de camelina,
- aceite de soja y aceite de madera de China,
- aceite de soja y aceite de linaza,
- 15 - aceite de soja y aceite de cáñamo,
- talloil y aceite de camelina,
- talloil y aceite de madera de China,
- talloil y aceite de linaza,
- talloil y aceite de cáñamo,
- 20 - aceite de camelina y aceite de madera de China,
- aceite de camelina y aceite de linaza,
- aceite de camelina y aceite de cáñamo,
- aceite de madera de China y aceite de linaza,
- aceite de madera de China y aceite de cáñamo o
- 25 - aceite de linaza y aceite de cáñamo

se encuentra en el alcance de la presente invención.

- 30 En distintas formas de realización, los aceites usados están constituidos en al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso, aún más preferentemente al menos el 90 % en peso, lo más preferentemente en el 100 % en peso por las fracciones de triglicéridos descritas.

- 35 La fracción de triglicéridos, o bien el aceite que contiene la fracción de triglicéridos, está contenida en las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 1 al 40 % en peso, en particular del 1 al 15 % en peso, con respecto a la composición total.

- 40 Como parte constituyente adicional, las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención contienen al menos un agente de vulcanización. La reacción de reticulación o bien de curado de la composición de caucho tiene una influencia decisiva sobre la función de obturación, sobre el revestimiento así como sobre la acción de refuerzo o la resistencia de la pieza de construcción, por tanto el sistema de vulcanización y eventualmente la composición de agente expansor debe seleccionarse y adaptarse de manera especialmente cuidadosa. En distintas formas de realización se selecciona el agente de vulcanización de sistemas de vulcanización a base de azufre elemental, disulfuros de tiuram, peróxidos orgánicos, aminas polifuncionales, quinonas, quinondioximas, tal como por ejemplo p-benzoquinondioxima, y nitrosobencenos, tal como por ejemplo p-nitrosobenceno y dinitrosobenceno.
- 45 En formas de realización preferentes se selecciona el agente de vulcanización del grupo que está constituido por:

- (I) azufre,
- (II) sistemas de vulcanización peroxídicos,
- (III) quinonas y/o quinondioximas y/o
- 50 (IV) dinitrosobencenos.

- 55 En una primera forma de realización preferente se usa como agente de vulcanización azufre sintético o natural. Preferentemente se usa de acuerdo con la invención azufre en forma de polvo; sin embargo también para la evitación de la carga de polvo en la producción puede ser preferente usar azufre en mezcla con un agente de unión a polvo, por ejemplo mezclado con aceite mineral, aceite de parafina o dióxido de silicio. A este respecto, el contenido de los aceites de unión a polvo puede seleccionarse absolutamente de modo que se use una pasta que contiene azufre como materia prima. Preferentemente se usa azufre en la configuración S₈.

- 60 El contenido en sustancia activa de azufre en las composiciones de acuerdo con la invención puede variar a este respecto en amplios intervalos, éste puede ascender a hasta el 20 % en peso, preferentemente a hasta el 15 % en peso, en particular a hasta el 10 % en peso, en cada caso con respecto a la composición que puede curarse con calor total; el límite inferior no debía encontrarse preferentemente por debajo del 0,5 % en peso. El azufre en forma de polvo puede usarse en distintas formas de realización en cantidades del 4 % al 15 % en peso, con respecto a la composición total, de manera especialmente preferente se usan cantidades entre el 5 % y el 8 %. A este respecto, el contenido de azufre depende de la reactividad de los cauchos líquidos usados así como eventualmente el uso de aditivos de polimerización.
- 65

En una segunda forma de realización preferente se usan agentes de vulcanización radicalarios, a base de peróxidos orgánicos o inorgánicos. Ejemplos de peróxidos preferentes de acuerdo con la invención son peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo así como peróxido de dibenzoilo. Los peróxidos están contenidos como agente de vulcanización en las composiciones de acuerdo con la invención en cantidades del 0,2 % en peso al 3 % en peso.

En una tercera forma de realización preferente se usan quinonas y/o quinondioximas como agente de vulcanización. Un representante especialmente preferente de este grupo es la p-benzoquinondioxima. Las quinonas y/o quinondioximas se usan en las composiciones de acuerdo con la invención en concentraciones del 0,2 % en peso al 5 % en peso. Estos agentes de vulcanización a base de quinona se usan preferentemente de manera flegmatizada en forma de pastas, por ejemplo en mezcla tal como aceites minerales, ascendiendo el contenido en sustancia activa habitualmente a del 40 % en peso y el 70 % en peso.

En una cuarta forma de realización preferente se usa dinitrosobencenos, en particular el 1,4-dinitrosobenceno, como agente de vulcanización. Este grupo de sustancias se usa preferentemente en las composiciones de acuerdo con la invención en una concentración del 0,2 % en peso al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la composición que puede curarse con calor total.

El azufre es un agente de vulcanización muy especialmente preferente.

Independientemente de la forma de realización especial ha resultado especialmente ventajoso cuando el agente de vulcanización se usa en combinación con

- agentes aceleradores del curado orgánicos, tal como por ejemplo ditiocarbamatos (en forma de sus sales de amonio o bien sales metálicas), xantogenatos, sulfenamidas, compuestos de tiuram (monosulfuros y disulfuros), compuestos de tiazol, agentes aceleradores de aldehído/amina (por ejemplo hexametilentetramina), ditioposfato así como agentes aceleradores de guanidina, prefiriéndose muy especialmente disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), su sal de cinc (ZMBT) o difenilguanidina y/o
- óxidos de metal, tal como por ejemplo óxido de cinc.

Adicionalmente pueden estar presentes en la formulación coadyuvantes de vulcanización de caucho típicos tal como por ejemplo ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico).

De acuerdo con la invención se consiguen propiedades de vulcanización así como propiedades finales de las composiciones de caucho curadas especialmente ventajosas cuando se usan un sistema de vulcanización combinado de azufre elemental, agentes aceleradores orgánicos mencionados anteriormente y quinondioximas. A modo de ejemplo se menciona p-benzoquinondioxima, sin embargo pueden usarse también otras quinondioximas en combinación con los sistemas de azufre mencionados anteriormente.

Los agentes aceleradores orgánicos se usan en cantidades entre el 0 % y el 10 % en peso, con respecto a la formulación total, preferentemente entre el 3 y el 8 % 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 % y el 10 % en peso, preferentemente entre el 3 % y el 7 % en peso.

Las composiciones que se describen en el presente documento pueden contener además otras partes constituyentes que se seleccionan de cargas, inclusive agentes reológicos, pigmentos, agentes de pegajosidad y/o agentes adhesivos, agentes expansores, aceites diluyentes, agentes protectores frente al envejecimiento y combinaciones de los mismos.

Como cargas se prefieren en particular cargas inorgánicas. Como primer grupo de cargas inorgánicas se tienen en cuenta por ejemplo las diversas cretas molidas o precipitadas, carbonatos de calcio-magnesio, óxido de calcio, feldespato así como en particular cargas silicáticas del tipo del silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wollastonita o clorita, o vidrio de aluminio-borosilicato. Las cretas son cargas inorgánicas preferentes de acuerdo con la invención; se prefieren muy especialmente cretas minerales molidas. Además, óxido de calcio es una carga inorgánica especialmente preferente en el sentido de la presente invención. El contenido en carbonato de calcio y/u óxido de calcio puede variar preferentemente entre el 5 % en peso y hasta aproximadamente el 50 % en peso, con respecto a toda la composición que puede curarse con calor. En el caso de óxido de calcio son habituales concentraciones del 0 % y aproximadamente el 10 % en peso, con respecto a toda la composición que puede curarse con calor.

Probablemente puede ser conveniente que al menos una parte de las cargas inorgánicas se haya tratado previamente en superficie; en particular en el caso de los distintos carbonatos de calcio y cretas ha resultado conveniente un revestimiento con al menos un ácido graso, en particular con ácido esteárico.

- 5 Un segundo grupo de cargas inorgánicas que pueden usarse en las composiciones que pueden curarse con calor son las cargas en forma de escamas. Se prefieren especialmente composiciones que pueden curarse con calor que contienen al menos una carga en forma de escamas, tal como por ejemplo grafito, vermiculita, mica, talco o silicatos estratificados similares. El grafito es una carga en forma de escamas especialmente preferente en el sentido de la presente invención. Las cargas en forma de escamas se usan preferentemente cuando se desea una influencia positiva sobre las propiedades acústicas. El contenido en cargas en forma de escamas puede ascender preferentemente a entre el 5 % en peso y hasta el 30 % en peso.
- 10 Un tercer grupo de cargas inorgánicas preferentes de acuerdo con la invención son los aditivos reológicos o coadyuvantes reológicos que pueden tener una influencia sobre la reología y/o resistencia de las composiciones. Aunque la reología de las composiciones de acuerdo con la invención puede llevarse al intervalo deseado también mediante la elección de las cargas mencionadas anteriormente y la relación de cantidad de los cauchos líquidos de bajo molecular, pueden añadirse coadyuvantes de reología convencionales tal como por ejemplo ácidos silícicos pirogénicos, bentonas o fibras cortas fibriladas o de pulpa en el intervalo entre el 0,1 % y el 7 % o también derivados de aceite de ricino hidrogenado – conocido por ejemplo con el nombre comercial Rilanit (empresa Cognis). De acuerdo con la invención se seleccionan los aditivos de reología se seleccionan preferentemente de dióxido de silicio y/u hollín. A este respecto, el término “dióxido de silicio” comprende de acuerdo con la invención también las formas de óxido de silicio designadas como “ácido silícico” o de manera anglosajona como “sílice”.
- 20 Puede ser preferente de acuerdo con la invención cuando las composiciones contienen al menos un dióxido de silicio modificado en superficie; los dióxidos de silicio modificados de manera hidrófila presentan propiedades especialmente ventajosas como dióxido de silicio modificado en superficie.
- 25 Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención tipos de dióxido de silicio modificados en superficie con una superficie específica de al menos 100 m²/g, en particular de al menos 150 m²/g (en cada caso medida según el procedimiento BET).
- 30 Por hollín se entiende de acuerdo con la invención preferentemente hollín preparado industrialmente que se designa en inglés también como “carbon black”.
- 35 Un contenido del 0 % al 5 % en peso, en particular del 0,1 % al 4 % en peso, muy especialmente del 0,5 % al 3 % en peso de un aditivo de reología, preferentemente seleccionado de dióxido de silicio y/u hollín, con respecto a toda la composición que puede curarse con calor se prefiere especialmente.
- 40 Se prefiere de acuerdo con la invención cuando las composiciones que pueden curarse con calor contienen una combinación de dos o más cargas inorgánicas. En particular se prefiere especialmente de acuerdo con la invención una combinación de
- al menos una carga inorgánica seleccionada de carbonato de calcio y/u óxido de calcio y
 - al menos un aditivo de reología.
- 45 Una combinación de cargas muy especialmente preferente de acuerdo con la invención es la combinación: óxido de calcio, carbonato de calcio y ácido silícico u hollín.
- 50 Las cargas inorgánicas se usan preferentemente en una cantidad del 1 % al 40 % en peso, en particular del 10 % al 35 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de toda la composición que puede curarse con calor.
- 55 Adicionalmente a las cargas inorgánicas “normales” mencionadas anteriormente pueden contener las composiciones de acuerdo con la invención las denominadas cargas ligeras. Por una carga ligera se entiende de acuerdo con la invención una carga que presenta una densidad más baja que la composición restante. Mediante la adición de cargas ligeras de este tipo se reduce de manera correspondiente con esto la densidad total de la composición. Las cargas ligeras se seleccionan preferentemente del grupo de las esferas huecas de vidrios, ceniza fina (filita), esferas huecas de plástico, por ejemplo a base de resinas fenólicas, resinas epoxídicas o poliésteres, esferas huecas cerámicas o cargas ligeras orgánicas de origen natural tal como cáscaras de nuez molidas, por ejemplo las cáscaras de anacardos, coco o cáscaras de cacahuete así como harina de corcho o polvo de coque. Se prefieren especialmente a este respecto cargas ligeras a base de microesferas huecas, pudiendo ser éstas las esferas huecas de vidrio mencionadas anteriormente o sin embargo también las microesferas huecas de plástico que pueden expandirse o expandidas a base de copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de acrilonitrilo, pudiéndose obtener en el comercio estos últimos con el nombre “Dualite” o bien “Expancel” de las empresas Pierce & Stevens o bien Akzo Nobel.
- 60 Las cargas ligeras están contenidas en las composiciones que pueden curarse con calor preferentemente en una cantidad del 0,1 % al 15 % en peso, en particular del 0,4 % al 7 % en peso, con respecto a toda la composición que puede curarse con calor.
- 65

La proporción total de cargas en la formulación que puede curarse con calor puede variar entre el 10 % y el 70 % en peso, encontrándose el intervalo preferente entre el 25 % y el 60 % en peso.

5 En algunas formas de realización, las composiciones que pueden curarse con calor pueden contener adicionalmente a los polímeros mencionados al menos otro polímero líquido, sintético que presenta al menos un doble enlace C=C y/o al menos un triple enlace C≡C. Preferentemente, el al menos otro polímero líquido, sintético está contenido en una cantidad del 1 % al 20 % en peso, en particular del 3 % al 15 % en peso con respecto a la composición total. Estos polímeros se seleccionan preferentemente del siguiente grupo de los homo- y/o copolímeros:

- 10 - polibutadienos, en particular los 1,4- y 1,2-polibutadienos,
 - polibutenos,
 - poliisobutilenos,
 - copolímero de estireno-butadieno y
 - copolímero de butadienoacrilonitrilo.

15 Preferentemente, las composiciones que pueden curarse con calor contienen adicionalmente al menos otro polibutadieno líquido, en particular un 1,4- y/o 1,2-polibutadieno. Preferentemente, el al menos otro polibutadieno líquido tiene un peso molecular entre 900 y 10000, preferentemente entre 2000 y 5000. La adición de un polibutadieno repercute ventajosamente en la elasticidad de los productos resultantes.

20 Las composiciones que pueden curarse con calor de la invención pueden contener además para la obtención de una formación de espuma durante el proceso de curado en principio todos los agentes expansores habituales, preferentemente se usan sin embargo agentes expansores orgánicos de la clase de los compuestos azoicos, N-nitrosocompuestos, sulfonilhidrazidas o sulfonilsemicarbazidas. Para los compuestos azoicos que van a usarse de acuerdo con la invención se mencionan a modo de ejemplo el azobisisobutironitrilo y en particular la azodicarbonamida, de la clase de los nitrosocompuestos se menciona a modo de ejemplo la di-nitrosopentametilentetramina, de la clase de las sulfhidrazidas la hidrazida de ácido 4,4'-oxibis(bencenosulfónico), la difenilsulfon-3,3'-disulfhidrazida o la benceno-1,3-disulfhidrazida y de la clase de las semicarbazidas la p-toluenosulfonilsemicarbazida.

30 En lugar de los agentes expansores mencionados anteriormente pueden aparecer también las denominadas microesferas huecas que pueden expandirse ("*expandable microspheres*"), es decir polvo de polímero termoplástico no expandido, que están empapadas o rellenas con líquidos orgánicos de bajo punto de ebullición. Las "microesferas" se han descrito por ejemplo en el documento EP-A-559254, el documento EP-A-586541 o el documento EP-A-594598. Aunque no preferentemente, pueden usarse también microesferas huecas ya expandidas o bien pueden usarse conjuntamente. Eventualmente pueden combinarse estas microesferas huecas que pueden expandirse / expandidas en proporción de cantidad discrecional con los agentes expansores "químicos" anteriormente mencionados. Los agentes expansores químicos podrían usarse en composiciones que pueden espumarse en cantidades entre el 0,1 % y el 3 % en peso, preferentemente entre el 0,2 % y el 2 % en peso, las microesferas huecas entre el 0,1 % y el 4 % en peso, preferentemente entre el 0,2 % y el 2 % en peso.

45 En un objeto preferente se trata en el caso de las composiciones de sistemas compactos y no de composiciones que pueden espumarse, presentando los sistemas compactos preferentemente una expansión máxima tras la reacción que es inferior al 10 % con respecto al volumen inicial. La expansión describe el aumento de volumen durante la reacción de la composición, comparándose el volumen de la composición usada con el volumen de la composición que ha reaccionado. Preferentemente, las composiciones no contienen agentes expansores químicos.

50 En otra forma de realización se prefiere cuando las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención contienen además al menos un antioxidante. Éstos puede proteger frente a la degradación térmica, termooxidativa o por ozono de las composiciones de acuerdo con la invención.

55 De acuerdo con la invención son adecuados por un lado los antioxidantes sintéticos convencionales, tal como por ejemplo fenoles estéricamente impedidos o derivados de amina. Ejemplos de antioxidantes sintéticos son los productos que pueden obtenerse en el comercio con la denominación comercial Wingstay® así como el 2,2 metilén-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol) y el 2,6-di-terc-butil-p-cresol (3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno).

60 Por otro lado son adecuados de acuerdo con la invención también antioxidantes naturales. Por un antioxidante natural se entiende un compuesto que puede obtenerse a partir de materias primas renovables de manera natural. Ejemplos de este grupo de materia son tocoferol, escualeno y sesamolina.

Los antioxidantes, en particular los antioxidantes naturales se usan en las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, en particular del 0,2 % al 3 % en peso, en cada caso con respecto a toda la composición que puede curarse con calor.

65 Además, las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención pueden contener las partes constituyentes típicas para este tipo de composición.

Aunque las composiciones de acuerdo con la invención, debido al contenido preferente de caucho líquido con grupos funcionales, tengan por regla general ya una adherencia muy buena sobre los sustratos, pueden añadirse en caso necesario agentes de pegajosidad y/o agentes adhesivos. Para ello son adecuados por ejemplo resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcina o sus derivados, ácidos o bien ésteres resínicos modificados o no modificados (derivados de ácido abiético), poliaminas, poliaminoamidas, resinas poliepoxicas, anhídridos y copolímeros que contienen grupos anhídrido. El tipo y la cantidad de agentes de pegajosidad o bien de agentes adhesivos depende de la composición de polímero del adhesivo/sellante así como de la composición de revestimiento, de la resistencia de la composición curada y del sustrato sobre el que se aplica la composición. Las resinas pegajosas (*tackifier*) típicas, tal como por ejemplo las resinas terpenofenólicas o derivados de ácido resínico se usan normalmente en concentraciones entre el 5 % y el 20 % en peso, los agentes adhesivos típicos tal como poliaminas, poliaminoamidas o derivados de resorcina se usan en el intervalo entre el 0,1 % y el 10 % en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención están libres de plastificantes, en particular ésteres ftálicos. Preferentemente, las composiciones están libres de disolventes, en particular libres de plastificantes y disolventes. Preferentemente, las composiciones están libres también de aceites diluyentes.

Eventualmente, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener aún polvo de polímero termoplástico finamente distribuido. Ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados son polipropileno, polietileno, poliuretanos termoplásticos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de estireno, poli(cloruro de vinilo), polivinilacetato así como en particular poli(acetato de vinilo) y sus copolímeros tal como por ejemplo copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Aunque el tamaño de partícula o bien la distribución del tamaño de partícula de los polvos de polímero no parece ser especialmente crítico, debía encontrarse el tamaño de partícula promedio por debajo de 1 mm, preferentemente por debajo de 350 mm. La cantidad de polvo de polímero termoplástico añadido eventualmente se encuentra entre el 0 % y el 20 % en peso, preferentemente entre el 2 % y el 10 % en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención presentan con respecto al estado de la técnica propiedades de flujo que son muy similares a las de plastisoles, sin que éstas tengan sus propiedades desventajas mencionadas anteriormente. Esto significa que éstas presentan las buenas propiedades de procesamiento con respecto a la reología de los plastisoles convencionales, sin embargo al mismo tiempo tienen las estabilidades frente al envejecimiento muy buenas y valores de resistencia muy buenos de las composiciones de caucho (que pueden curarse) que pueden vulcanizarse convencionales. Por este motivo podría hablarse también de "plastisoles de caucho", aunque sus composiciones no correspondan a los plastisoles típicos.

Cuando deben usarse las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención en particular como masas de revestimiento, ha resultado preferente de acuerdo con la invención cuando éstas presentan antes del curado una viscosidad a 20 °C de 1000 mPa·s a 100.000 mPa·s, medida según la norma DIN 53019. Los intervalos de preferencia especiales de la viscosidad de composiciones que pueden curarse con calor son:

a 20 °C: 15.000 mPa·s - 80.000 mPa·s y
a 40 °C: 5.000 mPa·s - 20.000 mPa·s.

Cuando deben usarse las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención como adhesivos y sustancias de obturación, sellado o como adhesivos de relleno interior, ha resultado preferente de acuerdo con la invención cuando éstas presentan antes del curado las siguientes viscosidades medidas según la norma DIN 53019:

a 20 °C: 150.000 mPa·s - 400.000 mPa·s y
a 40 °C: 100.000 mPa·s - 200.000 mPa·s.

Las composiciones que pueden curarse con calor de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante mezclado de los componentes seleccionados en una mezcladora adecuada discrecional, tal como por ejemplo una mezcladora de dispersión, una mezcladora planetaria, una amasadora, una mezcladora de doble husillo, una mezcladora continua, una mezcladora interna, una denominada "mezcladora Banbury" o una prensa extrusora y unidades de mezclado similares conocidas por el experto, en particular una prensa extrusora de doble husillo.

Independientemente de la elección de la herramienta puede ser ventajoso eventualmente permitir un calentamiento insignificante de la composición o bien calentar la composición de manera insignificante para facilitar la obtención de una masa homogénea, uniforme; sin embargo debe ocuparse absolutamente de que no se alcancen temperaturas que provoquen una activación de la reacción de vulcanización.

Otro objeto de la presente invención es, de manera correspondiente a esto, la preparación de la composición que puede curarse con calor de acuerdo con la invención mediante mezclado de los componentes con alto cizallamiento.

El almacenamiento de las composiciones de acuerdo con la invención hasta su aplicación se realiza preferentemente en recipientes de 1000 litros (contenedores), 200 litros (barriles), de 20 a 50 litros (cubos), para

aplicaciones grandes en camiones cisternas (20.000 litros) así como en particular para la aplicación manual en cartuchos de 310 a 500 ml.

5 En el momento de la aplicación se transporta la composición que puede curarse con calor de acuerdo con la invención con bombas convencionales, eventualmente calentadas desde el recipiente de almacenamiento hasta el sitio de la aplicación y allí se aplica. Las composiciones de acuerdo con la invención se caracterizan por que éstas pueden aplicarse mediante técnicas de inyección. En particular se prefiere especialmente de acuerdo con la invención una aplicación de las composiciones por medio de procedimientos de inyección *airless*, *air-assisted*, *airmix* o procedimiento *flat-stream* sobre el sustrato. Se prefiere muy especialmente de acuerdo con la invención una aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención por medio de un procedimiento *flat-stream*.

10 Para la aplicación en el procedimiento de inyección a alta presión preferente pueden usarse a este respecto procedimiento de inyección de atomización o procedimientos de inyección de no atomización. La atomización del material de la composición para su aplicación es posible bajo la presión del material pura con el procedimiento *airless* o mediante soporte de aire adicional en el procedimiento de inyección *air-assisted* o *airmix*. De acuerdo con la invención se prefieren especialmente para la aplicación de la composición procedimientos de aplicación de no atomización tal como el procedimiento *flat-stream* o el procedimiento de electro-espiral. En los dos procedimientos puede aplicarse el espesor de capa final de la composición en solo un movimiento de aplicación con altas velocidades de aplicación de > 100 mm/s en espesores de capa de hasta 5 mm sobre el sustrato.

15 Una aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención con uno de los dos procedimientos de aplicación de no atomización mencionados *flatstream* y electro-espiral se caracteriza por una aplicación de material con bordes definidos sobre el sustrato sin sobrepulverización, es decir sin ensuciamiento del sustrato junto al sitio de aplicación mediante la niebla de pulverización, por bajas presiones de inyección en el intervalo de 60 - 180 bar y una exactitud de repetición muy alta en caso de aplicación en serie múltiple.

20 El curado de la composición que puede curarse con calor aplicada se realiza en general mediante calentamiento, calentándose la composición durante un determinado tiempo hasta una temperatura que es suficiente para provocar la reacción de vulcanización. A este respecto es preferente de acuerdo con la invención cuando la reacción de vulcanización se finaliza completamente durante este tiempo de calentamiento; sin embargo puede proporcionarse también un procedimiento con tiempos de recorrido por el horno cortos y reticulación posterior en hornos secundarios y en el caso particular incluso reticulación posterior tras el tiempo en el horno.

25 Dependiendo de la composición de la composición y las condiciones de la línea de fabricación se encuentran temperaturas de este tipo habitualmente en el intervalo de 150 °C a 230 °C para líneas de construcción en bruto, preferentemente de 160 °C a 185 °C, con un tiempo de permanencia de 10 a 90 minutos, preferentemente de 15 a 30 minutos. Para la línea de lacado se encuentran las temperaturas a de 120 °C a 175 °C, preferentemente de 130 °C a 160 °C con un tiempo de permanencia de 5 a 60 minutos, preferentemente de 10 a 30 minutos.

30 El tipo de fuente de calor no desempeña en principio ningún papel, así puede realizarse la alimentación de calor por ejemplo mediante un ventilador de aire caliente, mediante radiación con microondas o radiación infrarroja, mediante inducción magnética o también mediante pinzas calientes. En el sector de la construcción de automóviles así como en campos de tecnología con procesos de fabricación relacionados es especialmente ventajoso cuando el curado de las composiciones de acuerdo con la invención se realiza durante el paso del vehículo por el horno para el curado del lacado por inmersión catódico o para el secado al horno de los revestimientos de laca, de modo que puede prescindirse de una etapa de calentamiento separada.

35 Para la reacción de curado y eventualmente de formación de espuma de las composiciones están a disposición entonces las temperaturas del procedimiento de los distintos hornos de lacado, es decir un intervalo de temperatura entre 80 °C y 240 °C durante aproximadamente de 10 a 35 minutos, preferentemente sirve para el recorrido de la carrocería o bien de las piezas por el denominado "horno EC" para el curado de las composiciones de acuerdo con la invención, es decir temperaturas entre 160 °C y 200 °C.

40 En el desarrollo de fabricación puede ser también conveniente que tras la aplicación de la composición de acuerdo con la invención y la unión de las piezas de construcción se realice una gelificación previa o bien curado parcial. Para ello pueden usarse todos los dispositivos de gelificación previa en sí conocidos tal como por ejemplo hornos de gelificación previa o también instalaciones de calor por inducción. Un intervalo de temperatura típico para la gelificación previa se encuentra entre 100 °C y 160 °C. En particular en el calentamiento por inducción es necesario solo un calentamiento muy breve en el intervalo de pocos segundos, pudiendo ascender la temperatura del sustrato a hasta 190 °C y pudiendo encontrarse de manera breve claramente por encima de esto.

45 Otro aspecto de la invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como masa de sellado o masa de revestimiento de un solo componente, eventualmente aislante acústicamente, en particular en el sector de lacas de automóviles.

50 El campo de aplicación principal para las composiciones reactivas que curan con calor de acuerdo con la invención es el denominado taller de lacado en la industria de automóviles, en este caso son muy accesibles las partes que

forman posteriormente los solapamientos de chapa de la carrocería o las posteriores soldaduras de unión, de modo que la aplicación puede realizarse con dispositivos convencionales de bombeo, dosificación, inyección o extrusión para materiales pastosos, de baja viscosidad. Los campos de aplicación preferentes para las composiciones de acuerdo con la invención son sellado de soldadura y la protección anticorrosiva de los bajos. Con respecto a los detalles adicionales de este objeto de la presente invención se aplica *mutatis mutandis* lo dicho ya con respecto a los objetos previos.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento, en particular en la construcción en bruto de automóviles, para la unión de piezas de construcción y/o obturación de juntas entre piezas de construcción, en particular para el sellado de soldaduras gruesas y/o finas o para el relleno interior o adhesión de piezas de construcción, en el que:

- a) se aplica una composición de acuerdo con la invención sobre al menos una pieza de construcción, en particular sobre la superficie de una pieza de construcción de este tipo, preferentemente por medio de pulverización o extrusión;
- b) se ensamblan las piezas de construcción que van a unirse, eventualmente seguido de soldadura (puntual), rebordeado, atornillado y/o remachado; y
- c) se calientan las piezas de construcción para el curado de la composición, eventualmente con fijación mecánica de las piezas de construcción.

Las piezas de construcción son preferentemente piezas metálicas.

La etapa de curado puede incluir varias etapas individuales o de adición, tal como por ejemplo el curado parcial de la composición, por ejemplo mediante calentamiento breve de las piezas hasta temperaturas de hasta 190 °C, antes de la verdadera etapa de curado y eventualmente una o varias etapas para la limpieza/lavado de las piezas de construcción en bruto unidas eventualmente seguido de tratamientos previos de superficie habituales. La verdadera etapa de curado puede incluir el lacado por electroinmersión, curado y/o reticulación de la masa de sellado durante el secado al horno del lacado por electroinmersión a temperaturas entre 160 °C y 240 °C.

Aún otro objeto de la invención es un procedimiento para el revestimiento de piezas de construcción, en el que el procedimiento incluye:

- c) aplicar por pulverización una composición de acuerdo con la invención sobre la superficie de la pieza de construcción; y
- d) calentar la pieza de construcción revestida para el curado de la composición.

Con respecto a los detalles adicionales de este objeto de la presente invención se aplica *mutatis mutandis* lo dicho ya con respecto a los objetos previos.

Aún otro objeto de la invención es un procedimiento para el revestimiento de piezas de construcción mediante aplicación por pulverización de una composición de acuerdo con la invención sobre la superficie de la pieza y calentamiento de la pieza revestida para el curado de la composición.

Igualmente de acuerdo con la invención está comprendido un procedimiento para el aislamiento acústico de piezas de construcción, en el que se reviste al menos una superficie de la pieza de construcción con una composición de acuerdo con la invención y se calienta la pieza de construcción revestida para el curado de la composición.

Se prefiere de acuerdo con la invención cuando el revestimiento de la pieza de construcción se realiza por medio de aplicación por pulverización de la composición de acuerdo con la invención.

Mediante la aplicación de la composición de acuerdo con la invención se mejoran las propiedades acústicas de la pieza de construcción.

En el contexto de este objeto de la presente invención ha resultado especialmente ventajoso cuando la aplicación por pulverización de la composición de acuerdo con la invención sobre el sustrato se realiza por medio de un procedimiento de inyección *airless*, *air-assisted*, *airmix*, procedimiento *flat-stream* o procedimiento de espiral.

Con respecto a los detalles adicionales de este objeto de la presente invención se aplica igualmente *mutatis mutandis* lo dicho ya con respecto a los objetos previos.

En los siguientes ejemplos de realización se explicará en más detalle la invención, no debiendo representar la elección de los ejemplos ninguna limitación del alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

Composición 1

<i>Parte constituyente</i>	<i>Cantidad (% en peso)</i>
óxido de calcio	2,00
producto de reacción de 4-metilfenol con dicitlopentadieno e isobutileno	0,25
carbonato de calcio, revestido con estearato	13,77
carbonato de calcio precipitado	34,59
azufre	6,50
ácido silícico	1,69
dibencilditiocarbamato de cinc	0,80
mercaptobenzotiazol de cinc	0,90
esferas huecas de vidrio	1,00
aceite de semilla de lino	21,50
1,3-polibutadieno líquido PM aprox. 2600 g/mol	10,00
polibutadieno líquido con grupos activos carboxilo PM aprox. 1700 g/mol	3,00
cis-1,4-poliisopreno PM aprox. 28000 g/mol	4,00

Composición 2

<i>Parte constituyente</i>	<i>Cantidad (% en peso)</i>
óxido de calcio	4,00
producto de reacción de 4-metilfenol con dicitlopentadieno y isobutileno	0,50
carbonato de calcio, revestido con estearato	16,00
carbonato de calcio precipitado	24,38
azufre	8,00
ácido silícico	1,00
dibencilditiocarbamato de cinc	1,20
mercaptobenzotiazol de cinc	0,90
aceite de semilla de lino	14,00
polibutadieno líquido con grupos activos carboxilo PM aprox. 1700 g/mol	0,50
cis-1,4-poliisopreno PM aprox. 28000 g/mol	12,00
óxido de cinc activo	2,00
hollín	0,05
aceite de ricino	6,00
destilado de talloil	10,00

Composición 3

<i>Parte constituyente</i>	<i>Cantidad (% en peso)</i>
óxido de calcio	4,00
dióxido de titanio	0,50
carbonato de calcio, revestido con estearato	16,50
carbonato de calcio precipitado	31,65
azufre	5,00
dibencilditiocarbamato de cinc	2,20
mercaptobenzotiazol de cinc	0,90
aceite de semilla de lino	25,40
polibutadieno líquido con grupos activos carboxilo PM aprox. 1700 g/mol	5,00
cis-1,4-poliisopreno PM aprox. 54000 g/mol	4,80
óxido de cinc activo	3,00
hollín	0,05
ácido esteárico	1,00

Composición 4

<i>Parte constituyente</i>	<i>Cantidad (% en peso)</i>
óxido de calcio	4,00
dióxido de titanio	0,25
carbonato de calcio, revestido con estearato	12,33
carbonato de calcio precipitado	27,10
azufre	6,00
ditiofosfato de cinc	4,00
mercaptobenzotiazol de cinc	0,60
aceite de linaza	25,00
polibutadieno líquido con grupos activos carboxilo PM aprox. 1700 g/mol	2,00

ES 2 692 797 T3

<i>Parte constituyente</i>	<i>Cantidad (% en peso)</i>
cis-1,4-poliisopreno PM aprox. 15000 g/mol	10,00
óxido de cinc	0,50
1,3-polibutadieno líquido PM aprox. 1000 g/mol	4,80
esferas huecas de vidrio	3,10
hollín	0,12
ácido esteárico	0,20

Resultados de medición:

Determinación de la dureza Shore A

- 5 Para la determinación de la dureza Shore A se curaron las composiciones de ejemplo durante 20 minutos a 150 °C. Entonces se extrajeron muestras con un grosor de material de 5 mm y se determinó a temperatura ambiente la dureza Shore A. Los valores de medición están agrupados en la tabla 1.

Determinación de la resistencia a la rotura y alargamiento de rotura

- 10 La determinación de la resistencia a la rotura y alargamiento de rotura se realizó de acuerdo con la norma DIN 53504. Para ello se usaron para la fabricación de las barras de hombro S2 separadores de teflón con un espesor de 2 a 3 mm y el material no curado se prensó entre dos placas que estaban cubiertas con papel siliconado. Tras el curado (20 min a 150 °C) se punzonaron las probetas para la medición según la norma DIN 53504.

Tabla 1:

Composición	1	2	3	4
Resistencia a la rotura en MPa	1,45	0,87	1,22	0,65
Alargamiento de rotura en %	35,2	54,3	45,1	61,4
Dureza Shore A en SKT	54,3	44,7	50,6	41,5

Ciclo de secado al horno: 20 minutos 150 °C de temperatura del objeto

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición reactiva que puede curarse con calor a base de elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanización, caracterizada por que la composición contiene
- (a) al menos un poliisopreno líquido en una cantidad del 1 al 25 % en peso con respecto a la composición total;
- (b) al menos un polibutadieno líquido, funcionalizado en una cantidad del 0,1 % al 10 % en peso con respecto a la composición total;
- 10 (c) una fracción de triglicéridos, cuya distribución de ácidos grasos presenta una proporción de al menos el 5 % en peso de uno o varios ácidos grasos omega-3 y/o de uno o varios ácidos grasos omega-6, en una cantidad del 1 % al 40 % en peso con respecto a la composición total; y
- (d) al menos un agente de vulcanización,
- 15 en la que la proporción de polímeros sintéticos, que presentan al menos un doble enlace C=C y/o al menos un triple enlace C≡C, asciende a al menos el 7,5 % en peso con respecto a la composición total.
- 20 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el al menos un poliisopreno líquido comprende uno o varios cis-1,4-poliisoprenos líquidos con un peso molecular entre 10000 y 70000 o por que el al menos un poliisopreno líquido comprende uno o varios cis-1,4-poliisoprenos líquidos con un peso molecular entre 15000 y 50000.
- 25 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el al menos un polibutadieno líquido, funcional comprende 1,4- y/o 1,2-polibutadieno, en la que estos polímeros tienen grupos funcionales terminales y/o laterales distribuidos de manera estadística, en la que los grupos funcionales se seleccionan preferentemente de grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido carboxílico y epoxi, en particular grupos carboxi, y en la que el peso molecular de estos cauchos líquidos se encuentra preferentemente por debajo de 20000, preferentemente entre 900 y 10000.
- 30 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la fracción de triglicéridos se usa en forma de un aceite vegetal que contiene la fracción de triglicéridos o está constituido por ésta, preferentemente seleccionado de aceite de girasol, aceite de colza, aceite de soja, talloil, aceite de ricino, aceite de camelina, aceite de madera de China, aceite de linaza, aceite de cáñamo y mezclas de los mismos, en particular talloil, aceite de linaza y/o aceite de ricino, de manera especialmente preferente aceite de linaza.
- 35 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el al menos un agente de vulcanización se selecciona de azufre, sistemas de vulcanización peroxídicos, quinonas y/o quinondioximas y/o dinitrosobencenos.
- 40 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la fracción de triglicéridos presenta una distribución de ácidos grasos con una proporción de al menos el 60 % en peso de uno o varios ácidos grasos omega-3 y/o de uno o varios ácidos grasos omega-6 y/o la fracción de triglicéridos está contenida en una cantidad del 1 % al 25 % en peso con respecto a la composición total.
- 45 7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que ésta contiene adicionalmente cargas, inclusive agentes reológicos, pigmentos, agentes de pegajosidad y/o agentes adhesivos, agentes expansores, aceites diluyentes, agentes protectores frente al envejecimiento y/o combinaciones de los mismos.
- 50 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que
- (a) ésta está libre de cauchos sólidos; y/o
- (b) ésta presenta comportamiento de flujo a modo de plastisol.
- 55 9. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 8 como adhesivo de un solo componente o de dos componentes, sellante, masa de sellado o masa de revestimiento, en particular en la laca de automóviles.
- 60 10. Procedimiento, en particular en la construcción en bruto de automóviles, para la unión de piezas de construcción y/u obturación de juntas entre piezas de construcción, en particular para el sellado de soldaduras gruesas y/o finas o para el relleno interior o adhesión de piezas de construcción, caracterizado por que el procedimiento incluye:
- a) aplicar la composición según una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre al menos una pieza de construcción, en particular mediante pulverización o extrusión;
- b) ensamblar las piezas de construcción, eventualmente seguido de la soldadura (puntual), rebordeado, atornillado y/o remachado; y
- c) calentar las piezas de construcción para el curado de la composición, eventualmente con fijación mecánica de las piezas de construcción.
- 65

11. Procedimiento para el revestimiento de piezas de construcción, en el que el procedimiento incluye:

- a) aplicar mediante pulverización una composición de acuerdo con la invención según una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre la superficie de la pieza de construcción; y
- b) calentar la pieza de construcción revestida para el curado de la composición.

5