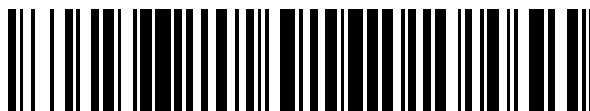


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 149**

51 Int. Cl.:

| | |
|--------------------|-----------|
| C09J 123/22 | (2006.01) |
| C09J 109/00 | (2006.01) |
| C08K 5/09 | (2006.01) |
| C08L 21/00 | (2006.01) |
| C08K 3/00 | (2008.01) |
| C08K 5/00 | (2006.01) |
| C08K 5/103 | (2006.01) |
| C08L 9/00 | (2006.01) |
| C08L 9/06 | (2006.01) |
| C08L 13/00 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2013 PCT/EP2013/062127**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO13186251**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2013 E 13732386 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2861686**

54 Título: **Sistemas reactivos de curado en caliente**

30 Prioridad:

13.06.2012 DE 102012209923

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

07.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAUER, RALF;
BORN, PETER y
MÜLLER, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 693 149 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

Sistemas reactivos de curado en caliente

- 5 La presente solicitud se refiere a preparaciones de curado en caliente a base de una fracción de triglicérido, que contiene ácidos grasos Q-3 y/o ácidos grasos Q-6, a un procedimiento para la producción de estas preparaciones así como al uso de estas preparaciones como adhesivo, sellante o masa de recubrimiento de amortiguación acústica.
- 10 En la fabricación de vehículos, máquinas y aparatos se emplean con mucha frecuencia chapas de pared muy delgada para la reducción del peso. Los motores que marchan o las piezas que se mueven de manera mecánica desplazan estas chapas de pared delgada inevitablemente en oscilaciones, cuyas frecuencias se encuentran con frecuencia en el margen auditivo del oído humano. Estas oscilaciones se transmiten en forma de ruido propagado por estructuras sólidas a través de todo el vehículo o la máquina o el aparato y pueden emitirse en sitios remotos al
- 15 aire como sonido perturbador. Para reducir la emisión de ondas acústicas y para la amortiguación del ruido propagado por estructuras sólidas, las chapas de pared delgada empleadas se dotan por lo tanto en particular en la construcción de automóviles y en la producción de aparatos domésticos, con revestimientos que amortiguan el sonido, los denominados recubrimientos antisonoros.
- 20 Según el modo de proceder convencional, a este respecto se extruyen mezclas de materiales de relleno con alto peso específico y betún para dar láminas, a partir de las que entonces se estampan o cortan piezas moldeadas conformadas individualmente. A continuación se pegan estas piezas moldeadas sobre las piezas de chapa en cuestión o se fijan magnéticamente sobre las mismas, adaptándose dado el caso también mediante calentamiento a la forma de la chapa. Aunque estas láminas de betún son en parte muy frágiles y en particular a bajas temperaturas
- 25 tienden ocasionalmente al desprendimiento de la chapa, debido a su bajo precio de material se emplean aún con frecuencia. También los aditivos propuestos con frecuencia de elastómeros dan como resultado solamente una ligera mejora de esta problemática, que es insuficiente para muchas aplicaciones. Además, la aplicación de las piezas de betún preformadas sobre piezas de chapa de forma complicada o difícilmente accesibles de máquinas o vehículos, por ejemplo las superficies interiores de las cavidades de puertas de automóviles, solo es posible con dificultad y en parte incluso no es posible en absoluto. Como desventaja adicional se añade que para un único
- 30 vehículo o aparato, en muchos casos se necesitan varias piezas estampadas, mediante lo cual es necesario un almacenamiento costoso en la zona de la fabricación de vehículos. Otra desventaja de las piezas moldeadas de betún es su alto peso. Asimismo existe el riesgo de que las piezas moldeadas fijadas de manera magnética resbalen y entonces ya no se encuentren en la zona que va a amortiguarse de la pieza moldeada.
- 35 Se ha intentado por lo tanto desarrollar otros sistemas de polímero como alternativa, que no presenten las desventajas de las láminas de betún. De este modo se desarrollaron por ejemplo dispersiones acuosas de polímero que contienen materiales de relleno de poli(acetato de vinilo) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que pueden rociarse sobre las piezas de chapa en el grosor de revestimiento necesario. Estos sistemas son desventajosos sin embargo en particular para el uso industrial con elevados números de piezas de fabricación, dado que en el caso de mayores grosores de revestimiento, el agua no puede retirarse con suficiente rapidez de la capa rociada. Otra desventaja de estos métodos convencionales de la amortiguación del sonido consiste en que estos materiales solo sirven para el único fin de la amortiguación del sonido.
- 40 En el afán de reducir la complejidad de vehículos, máquinas y aparatos y con ello bajar los costes de producción, existe en particular en la industria de los vehículos el deseo de proporcionar materiales que amortiguan el sonido que pueden aplicarse de manera dirigida automáticamente con ayuda de robots en la medida de lo posible en la carrocería bruta de la producción de vehículos o en la línea de pintura.
- 45 De este modo, por ejemplo en el documento WO-A1-96/16136 así como el documento WO-A1-2006/076958 se proponen composiciones reactivas, de curado en caliente, de un solo componente, a base de cauchos líquidos con dobles enlaces olefínicos reactivos así como dado el caso cauchos añadidos y sistemas de vulcanización a base de azufre. Estas composiciones tienen en estado vulcanizado máximos elevados del factor de pérdida acústico en el intervalo de temperatura de uso entre aproximadamente +10 °C y +40 °C.
- 50 A pesar de estas preparaciones, que satisfacen en gran medida los requisitos técnicos, en los últimos tiempos ha crecido constantemente la necesidad de formular también adhesivos y sellantes de este tipo a base de materias primas naturales y/o renovables.
- 55 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención era desarrollar preparaciones curables por calor que, en cuanto a su aplicabilidad y sus propiedades mecánicas sean comparables con las composiciones a base de cauchos líquidos, pero presenten un mayor porcentaje de materias primas naturales y/o renovables.
- 60 Sorprendentemente se descubrió ahora que las preparaciones curables por calor a base de fracciones de triglicérido con un contenido en ácidos grasos Q-3 y/o ácidos grasos Q-6 se caracterizan por una buena aplicabilidad y propiedades mecánicas excelentes en estado endurecido. En el caso de la reticulación en caliente, a partir de los
- 65

5 sistemas de acuerdo con la invención se generan estructuras elastoméricas sin adhesivo de tipo caucho, cuya resistencia (resistencia a la cohesión, medida como resistencia a la tracción de la película reticulada según la norma DIN 53504) puede ajustarse de manera variable en el intervalo de 0,2 MPa - 6 MPa. En contraposición a los sistemas a base de caucho sintético clásicos, el uso de las fracciones de triglicérido de acuerdo con la invención lleva además a abanicos de rociado más amplios con presiones de procesamiento iguales y de vez en cuando incluso más bajas.

Un primer objeto de la presente invención son por consiguiente preparaciones de curado en caliente, que contiene

10 (a) una fracción de triglicérido, cuya distribución de ácido graso presenta un porcentaje de al menos el 5 % en peso, en particular de al menos el 60 % en peso, de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -3 y/o de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -6,
(b) al menos un agente de vulcanización seleccionado del grupo que consiste en

15 (b1) azufre,
(b2) agentes de vulcanización peroxídicos,
(b3) quinonas y/o dioximas de quinona y/o
(b4) dinitrosobencenos,

20 (c) al menos un material de relleno inorgánico y
(d) al menos un polímero sintético, que presenta al menos un doble enlace C=C y/o al menos un triple enlace C \equiv C,

25 presentando la fracción de triglicérido una distribución de ácido graso con un porcentaje de al menos el 15 % en peso de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -3 y estando contenida la fracción de triglicérido (a) en la preparación de curado en caliente en una cantidad del 10 al 50 % en peso con respecto a la preparación. Como primer componente de acuerdo con la invención, las preparaciones de curado en caliente de acuerdo con la invención contienen al menos una fracción de triglicérido, cuya distribución de ácido graso presenta un porcentaje 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 varios ácido(s) graso(s) Ω -3 y/o de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -6.

30 Por una "fracción de triglicérido" se entiende de acuerdo con la invención la suma de todos los triglicéridos contenidos en la preparación, es decir, el éster triple del glicerol con tres moléculas de ácido graso. A este respecto, para la determinación de la fracción de triglicérido no desempeña papel alguno de qué materia prima empleada procedan los triglicéridos.

35 La distribución de ácido graso de una fracción de triglicérido indica de acuerdo con la invención los porcentajes en masa de los diferentes ácidos grasos con respecto a la masa total de los ácidos grasos en la fracción de triglicérido; los diferentes porcentajes se determinan por cromatografía de gases a este respecto habitualmente después de liberar los ácidos grasos como éster metílico. La masa del glicerol no entra por consiguiente en este cálculo.

De acuerdo con la invención, son ácidos grasos Ω -3 preferidos:

- 45 - ácido hexadecatrienoico (16:3; (ω -3)),
- 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)),
50 - 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)).

55 Ácidos grasos Ω -3 especialmente preferidos de acuerdo con la invención son

- 60 - ácido alfa-linolénico (18:3 (ω -3)) y
- ácido eicosapentaenoico (20:5; (ω -3)).

El ácido alfa-linolénico (18:3 (ω -3)) es de acuerdo con la invención un ácido graso Ω -3 muy especialmente preferido.

Ácidos grasos Ω -6 preferidos de acuerdo con la invención son:

- 65 - ácido linoleico (18:2; (ω -6)),
- ácido gamma-linolénico (18:3; (ω -6)),

- ácido de caléndula (18:3; (ω -6)),
- ácido eicosadienoico (20:2; (ω -6)),
- ácido dihomogammalinolénico (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)).

Ácidos grasos Ω -6 especialmente preferidos 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 Ω -6 muy especialmente preferido.

Podían obtenerse propiedades mecánicas especialmente buenas cuando la fracción de triglicérido presenta una distribución de ácido graso con un porcentaje de al menos el 4 % en peso, en particular al menos el 15 % en peso, de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -3.

Ha resultado ser 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 triglicérido es líquida a 25 °C, es decir se encuentra en forma de un aceite.

Además ha resultado ser ventajoso cuando la fracción de triglicérido con los porcentajes de acuerdo con la invención de ácidos grasos Ω -3 y/o ácidos grasos Ω -6 procede de una fuente natural, por ejemplo aceites vegetales y/o animales correspondientes. Aunque los aceites vegetales se prefieren especialmente a este respecto de acuerdo con la invención, está abarcado de acuerdo con la invención también un uso de aceites animales tales como por ejemplo aceite de pescado o aceite de hígado de bacalao.

Fracciones de triglicérido de acuerdo con la invención están contenidas por ejemplo en aceite de girasol, aceite de colza, aceite de soja, aceite de pino, aceite de camelina, aceite de tung, aceite de linaza y/o aceite de cáñamo. Aceite de colza, aceite de soja, aceite de pino, aceite de camelina, aceite de tung, aceite de linaza y/o aceite de cáñamo se prefieren de acuerdo con la invención; aceite de pino, aceite de camelina, aceite de tung, aceite de linaza y/o aceite de cáñamo se prefieren especialmente de acuerdo con la invención; aceite de tung, aceite de linaza y aceite de cáñamo se prefieren en particular de acuerdo con la invención. El uso de aceite de linaza se prefiere muy especialmente. También el uso de una combinación de dos, tres o varios aceites adecuados, tales como por ejemplo

- aceite de girasol y aceite de colza
- aceite de girasol y aceite de soja
- aceite de girasol y aceite de pino,
- aceite de girasol y aceite de camelina
- aceite de girasol y aceite de tung,
- aceite de girasol y aceite de linaza,
- aceite de girasol y aceite de cáñamo,
- aceite de colza y aceite de soja,
- aceite de colza y aceite de pino,
- aceite de colza y aceite de camelina,
- aceite de colza y aceite de tung,
- aceite de colza y aceite de linaza,
- aceite de colza y aceite de cáñamo,
- aceite de soja y aceite de pino,
- aceite de soja y aceite de camelina,
- aceite de soja y aceite de tung,
- aceite de soja y aceite de linaza,
- aceite de soja y aceite de cáñamo,
- aceite de pino y aceite de camelina,
- aceite de pino y aceite de tung,
- aceite de pino y aceite de linaza,
- aceite de pino y aceite de cáñamo,
- aceite de camelina y aceite de tung,
- aceite de camelina y aceite de linaza,
- aceite de camelina y aceite de cáñamo,
- aceite de tung y aceite de linaza,

- aceite de tung y aceite de cáñamo o
- aceite de linaza y aceite de cáñamo

se prefiere de acuerdo con la invención.

5 La fracción de triglicérido (a) o el aceite que contiene la fracción de triglicérido, está contenida en las preparaciones de acuerdo con la invención de curado en caliente en una cantidad del 10 al 50 % en peso con respecto a la preparación total.

10 Como segundo constituyente de acuerdo con la invención, las preparaciones curables por calor de acuerdo con la invención contienen al menos un sistema de vulcanización seleccionado especialmente seleccionado del grupo que consiste en:

- 15 (b1) azufre,
- (b2) sistemas de vulcanización peroxídicos,
- (b3) quinonas y/o dioximas de quinona y/o
- (b4) dinitrosobencenos y

20 En una primera forma de realización preferida, como agente de vulcanización se emplea azufre sintético o natural. Preferentemente, de acuerdo con la invención se usa azufre en forma de polvo; pero también para evitarse la contaminación por polvo en la producción puede preferirse emplear 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 de todos modos de manera que se emplee una pasta que contiene azufre como materia prima. Preferentemente se usa azufre en la configuración S₈.

25 El contenido de sustancia activa en azufre en las preparaciones de acuerdo con la invención puede variar a este respecto en amplios límites, puede ascender hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta aproximadamente el 15 % en peso, en particular hasta el 10 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación curable por calor total; el límite inferior no se encontrará preferentemente por debajo del 0,5 % en peso. A este respecto, el contenido en azufre depende de la reactividad de los cauchos líquidos empleados así como dado el caso del uso de aditivos de polimerización. Además, a través del contenido en azufre puede influirse en el máximo del factor de pérdida así como el intervalo de temperatura útil de un factor de pérdida suficientemente alto.

35 En una segunda forma de realización preferida se emplean agentes de vulcanización por radicales, a base de peróxidos orgánicos o inorgánicos. Ejemplos de peróxidos preferidos de acuerdo con la invención son peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo así como peróxido de dibenzofilo. Los peróxidos están contenidos como agente de vulcanización en las preparaciones de acuerdo con la invención en cantidades del 0,2 % en peso al 3 % en peso.

40 En una tercera forma de realización preferida se emplean quinonas y/o dioximas de quinona como agente de vulcanización. Un representante especialmente preferido de este grupo es la dioxima de p-benzoquinona. Las quinonas y/o dioximas de quinona se emplean en las preparaciones de acuerdo con la invención preferentemente en concentraciones del 0,2 % en peso al 5 % en peso. Estos agentes de vulcanización a base de quinona se flegmatizan preferentemente en forma de pasta, por ejemplo en mezcla como aceites minerales, ascendiendo el contenido en sustancia activa habitualmente del 40 % en peso y el 70 % en peso.

Azufre es un agente de vulcanización (b) muy especialmente preferido.

50 En una cuarta forma de realización preferida se usan dinitrosobencenos, en particular el 1,4-dinitrosobenceno, como agente de vulcanización. Este grupo de sustancias se emplea preferentemente en las preparaciones de acuerdo con la invención en una concentración del 0,2 % en peso al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación curable por calor total.

55 A este respecto, independientemente de la forma de realización especial ha resultado especialmente ventajoso cuando el agente de vulcanización se emplea en combinación con

- aceleradores de curado orgánicos, tales como por ejemplo mercaptobenzotiazol, ditiocarbamatos, sulfenamidas, disulfuros tales como por ejemplo disulfuro de dibenzotiazol y/o disulfuros de tiuram, aceleradores de aldehído-amina, guanidinas, y/u
- 60 - óxidos de metal, tal como por ejemplo óxido de zinc.

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

El contenido en acelerador de curado orgánico puede variar preferentemente entre el 0 y aproximadamente el 10 % en peso. También el contenido en óxidos de metal se encuentra preferentemente en el intervalo entre el 0 y el 10 % en peso.

5 Como tercer componente esencial para la invención, las preparaciones de acuerdo con la invención contienen al menos un material de relleno inorgánico.

10 Como primer grupo de materiales de relleno inorgánicos se tienen en cuenta por ejemplo las diversas cretas molidas o precipitadas, carbonatos de calcio-magnesio, óxido de calcio, espato pesado así como en particular materiales de relleno silicáticos del tipo del silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wollastonita o clorita, o vidrios de aluminio-borosilicato. Las cretas son de acuerdo con la invención materiales de relleno inorgánicos preferidos; de manera muy especialmente preferente son cretas minerales molidas. Además, óxido de calcio es un material de relleno inorgánico especialmente preferido 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 aproximadamente el 50 % en peso con respecto a la preparación de curado en caliente total. En el caso de óxido de calcio son habituales concentraciones del 0 y aproximadamente el 10 % en peso con respecto a la preparación de curado en caliente total.

20 En determinadas circunstancias puede ser conveniente que al menos una parte de los materiales de relleno inorgánicos esté pretratada en superficie; en particular ha resultado conveniente en los distintos carbonatos de calcio y cretas, un recubrimiento con al menos un ácido graso, en particular con ácido esteárico.

25 Un segundo grupo de materiales de relleno inorgánicos que pueden emplearse en las preparaciones de acuerdo con la invención de curado en caliente, son los materiales de relleno en forma de escamas. Se prefieren especialmente preparaciones de curado en caliente, que contienen al menos un material de relleno en forma de escamas, tal como por ejemplo grafito, vermiculita, mica, talco o silicatos estratificados similares. Grafito es un material de relleno en forma de escamas especialmente preferido en el sentido de la presente invención. Los materiales de relleno en forma de escamas se emplean preferentemente cuando se desea una influencia positiva sobre las propiedades acústicas. El contenido en materiales de relleno en forma de escamas puede ascender preferentemente entre el 5 % en peso y hasta el 30 % en peso.

35 Un tercer grupo de materiales de relleno inorgánicos preferidos de acuerdo con la invención son los aditivos de reología que pueden tener una influencia sobre la reología y/o resistencia de las preparaciones. De acuerdo con la invención, los aditivos de reología se seleccionan preferentemente de dióxido de silicio y/o negro de humo.

La expresión "dióxido de silicio" abarca de acuerdo con la invención también las formas de óxido del silicio denominadas "ácido silícico" o en anglosajón "sílice".

40 De acuerdo con la invención puede preferirse cuando las preparaciones 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.

45 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 método BET).

Por Negro de humo se entiende de acuerdo con la invención preferentemente negro de humo producido industrialmente, que en inglés se denomina también "*Carbon Black*".

50 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/o negro de humo, con respecto a la preparación curable por calor total es especialmente preferido.

55 Se prefiere de acuerdo con la invención cuando las preparaciones de curado en caliente contienen una combinación de dos o más materiales de relleno inorgánicos. En particular una combinación de

- al menos un material de relleno inorgánico seleccionado de carbonato de calcio y/u óxido de calcio y
- al menos un material de relleno inorgánico en forma de escamas y/o al menos un aditivo de reología

60 se prefiere especialmente de acuerdo con la invención.

Una combinación de

- 65 - al menos un material de relleno inorgánico seleccionado de carbonato de calcio y/u óxido de calcio,
- al menos un material de relleno inorgánico en forma de escamas y

- al menos un aditivo de reología

se prefiere muy especialmente de acuerdo con la invención.

5 Ha resultado especialmente ventajoso de acuerdo con la invención cuando las preparaciones de curado en caliente contienen grafito, Creta y dióxido de silicio modificado en superficie de manera hidrófila.

Una combinación de materiales de relleno muy especialmente preferida de acuerdo con la invención es la combinación: óxido de calcio, carbonato de calcio, grafito y ácido silícico hidrófilo.

10 Los materiales de relleno inorgánicos se emplean 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 la preparación de curado en caliente total.

15 Además de los materiales de relleno inorgánicos "normales" mencionados anteriormente, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener los denominados materiales de relleno ligeros. Por un material de relleno ligero se entiende de acuerdo con la invención un material de relleno, que presenta una densidad menor que el resto de la preparación. Mediante la adición de materiales de relleno ligeros de este tipo se reduce por consiguiente la densidad total de la preparación. Los materiales de relleno ligeros se seleccionan preferentemente del grupo de las
20 esferas huecas de vidrio, cenizas volantes (filita), esferas huecas de plástico, por ejemplo a base de resinas fenólicas, resinas epoxídicas o poliéteres, esferas huecas cerámicas o materiales de relleno ligeros orgánicos de origen natural tales como cáscaras de nuez molidas, por ejemplo las cáscaras de anacardos, cocos o cáscaras de cacahuètes así como harina de corcho o polvo de corcho. Se prefieren especialmente a este respecto materiales de relleno ligeros a base de microesferas huecas, estos pueden ser las esferas huecas de vidrio mencionadas
25 anteriormente o también las microesferas huecas de plástico expansibles o expandidas a base de copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de acrilonitrilo, estos últimos pueden obtenerse en el mercado con los nombres "Dualite" o "Expancel" de las empresas Pierce & Stevens o Akzo Nobel.

30 De acuerdo con la invención puede ser especialmente preferente cuando die preparaciones de curado en caliente contienen al menos dos materiales de relleno ligeros distintos. Una combinación de esferas huecas de vidrio y esferas huecas de plástico ha resultado especialmente ventajosa de acuerdo con la invención, dado que las preparaciones de acuerdo con la invención, que contienen esta combinación, presentan un comportamiento de compresión mejorado a las presiones de procesamiento.

35 Los materiales de relleno ligeros están contenidos en las preparaciones de curado en caliente preferentemente en una cantidad del 0,1 al 15 % en peso, en particular del 0,4 al 7 % en peso, con respecto a la preparación curable por calor total.

40 El porcentaje total de materiales de relleno en la formulación de curado en caliente puede variar entre el 10 y el 70 % en peso, el intervalo preferido se encuentra entre el 25 y el 60 % en peso.

Además de los distintos materiales de relleno inorgánicos y los materiales de relleno ligeros, las preparaciones de curado en caliente de acuerdo con la invención pueden contener además fibras. Fibras preferidas de acuerdo con la invención se seleccionan de fibras de carbón, fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de nitruro de silicio, fibras de
45 metal, fibras de cerámica, fibras de boro, fibras de basalto, fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliéster y/o fibras naturales, prefiriéndose especialmente como fibras naturales las fibras de lino y de sisal.

50 Las fibras están contenidas en las preparaciones de curado en caliente preferentemente en una cantidad del 0 al 6 % en peso, en particular del 0,5 al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación total.

Además ha resultado ventajoso cuando las preparaciones de curado en caliente, además de la fracción de triglicérido insaturada contiene además al menos un polímero sintético, que presenta al menos un doble enlace C=C y/o al menos un triple enlace C≡C. Estos polímeros se seleccionan preferentemente del siguiente grupo de los
55 homo- y/o copolímeros:

- polibutadienos, en particular los 1,4- y 1,2-polibutadienos,
- polibutenos,
- poliisobutilenos,
- 1,4-poliisoprenos,
- 60 - copolímeros de estireno-butadieno y
- copolímeros de butadieno-acrilonitrilo,

pudiendo tener estos polímeros grupos funcionales terminales y/o laterales (distribuidos de manera estadística). Ejemplos de grupos funcionales de este tipo son grupos hidroxilo, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico o epoxi.

65

5 Por medio del peso molecular medio (promedio en número) de estos polímeros insaturados sintéticos se diferencian por regla general dos tipos: los cauchos líquidos y los cauchos sólidos. El peso molecular medio de los cauchos líquidos está normalmente por debajo de 25.000 g/mol, preferentemente entre 900 y 10.000 g/mol. El porcentaje de polímeros insaturados sintéticos varía normalmente entre el 0 y el 15 % en peso, en particular del 0 al 10 % en peso de la formulación total.

10 Cauchos sólidos adecuados tienen habitualmente un peso molecular significativamente mayor que los cauchos líquidos (100.000 g/mol o superior). Ejemplos de cauchos sólidos adecuados son polibutadieno, preferentemente con un porcentaje muy alto de dobles enlaces 1,4-cis (normalmente por encima del 95 % en peso), caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno-acrilonitrilo, caucho de isopreno sintético o natural, caucho de butilo o caucho de poliuretano.

15 En otra forma de realización se prefiere cuando la composiciones curables por calor de acuerdo con la invención contienen además al menos un antioxidante.

Aunque en principio de acuerdo con la invención son adecuados los antioxidantes sintéticos convencionales, tales como por ejemplo fenoles con impedimento estérico o derivados de amina, ha resultado especialmente ventajoso en el sentido de la invención cuando se usa un antioxidante natural.

20 Ejemplos de antioxidantes sintéticos preferidos de acuerdo con la invención son los productos que pueden obtenerse en el mercado con el nombre comercial Wingstay® así como el 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) y el 2,6-diterc-butyl-p-cresol (3,5-di-terc-butyl-4-hidroxitolueno)

25 De acuerdo con la invención, por un antioxidante natural se entiende un compuesto que puede obtenerse a partir de materias primas naturalmente renovables. Se prefiere especialmente cuando se emplean compuestos como antioxidantes naturales que provienen directamente, es decir sin modificación química, de materias primas naturales. Ejemplos preferidos de acuerdo con la invención para este grupo de sustancias son tocoferol, escualeno y sesamolina. De acuerdo con la invención se prefiere muy especialmente tocoferol.

30 Los antioxidantes, en particular los antioxidantes naturales, se emplean en las preparaciones de acuerdo con la invención de curado en caliente 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 la preparación de curado en caliente total.

35 Además, las preparaciones de curado en caliente de acuerdo con la invención pueden contener los constituyentes típicos para este tipo de preparación.

40 De este modo pueden emplearse por ejemplo como agentes de pegajosidad y/o promotores de la adherencia resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas de terpeno-fenol, resinas de resorcinol o sus derivados, ácidos o ésteres resínicos modificados o no modificados (derivados de ácido abiótico), poliaminas, poliaminoamidas, resinas de poliepóxido, anhídridos y copolímeros que contienen grupos anhídrido. El tipo y la cantidad de los agentes de pegajosidad o de los promotores de la adherencia depende de la composición de polímero del adhesivo / sellante así como de la composición de recubrimiento, de la resistencia de la composición endurecida y del sustrato, sobre el que se aplica la composición. Resinas de pegajosidad típicas (agentes de pegajosidad) tales como por ejemplo las resinas de terpeno-fenol o derivados de ácido resínico se usan normalmente en concentraciones entre el 5 y el 20 % en peso, promotores de la adherencia típicos tales como poliaminas, poliaminoamidas o derivados de resorcinol se usan en el intervalo entre el 0,1 y el 10 % en peso.

50 Preferentemente las composiciones de acuerdo con la invención están libres de plastificantes, en particular ésteres de ácido ftálico o aceites extensores. Sin embargo puede ser necesario influir en la reología de la composición no endurecida y/o en las propiedades mecánicas y/o la amortiguación acústica de las composiciones endurecidas mediante la adición de los denominados aceites extensores, es decir, aceites alifáticos, aromáticos o nafténicos o ésteres de ácido cítrico. Preferentemente esto sucede sin embargo mediante la adición de polibutenos de bajo peso molecular, poliisobutilenos o mediante el uso de cauchos líquidos de bajo peso molecular. En caso de emplearse aceites extensores, se usan cantidades en el intervalo entre el 5 y el 20 % en peso, con respecto a la preparación de curado por calor total.

60 Cuando las preparaciones de curado en caliente de acuerdo con la invención se emplean como materiales acústicos, ha resultado preferente de acuerdo con la invención cuando estas presentan antes del curado una viscosidad a 20 °C de 1000 mPa·s a 100.000 mPa·s medida según la norma DIN 53019. Intervalos preferidos especiales para la viscosidad de preparaciones de curado en caliente para su uso en el ámbito acústico son: a 20 °C: 15.000 mPa·s - 80.000 mPa·s y a 40 °C: 5.000 mPa·s - 20.000 mPa s.

65 Cuando las preparaciones de curado en caliente de acuerdo con la invención se emplean como adhesivos y sellantes o como adhesivos de relleno interior, ha resultado preferente de acuerdo con la invención cuando estas presentan antes del curado las siguientes viscosidades medidas según la norma DIN 53019: a 20 °C:

ES 2 693 149 T3

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

5 Las preparaciones curables por calor de acuerdo con la invención pueden producirse mediante mezcla de los componentes seleccionados en cualquier mezcladora adecuada, tal como por ejemplo una mezcladora de dispersión, una mezcladora planetaria, una mezcladora de doble husillo, una mezcladora continua o una extrusora, en particular una extrusora de doble husillo.

10 En caso de que las preparaciones de curado en caliente de acuerdo con la invención además de los componentes esenciales para la invención contentan además también al menos un caucho sólido, es ventajoso cuando la producción de los componentes tiene lugar en una extrusora adecuada, por ejemplo una Extrusora de doble husillo, o una amasadora adecuada con alta cizalladura.

15 Independientemente de la elección de la herramienta puede ser ventajoso es dado el caso permitir un ligero calentamiento de la preparación o calentar ligeramente la preparación, para facilitar alcanzar una masa homogénea, uniforme; debe prestarse atención sin falta a que no se alcancen temperaturas que provoquen una activación de la reacción de vulcanización.

20 Un segundo objeto de la presente invención es por consiguiente la producción de la preparación de curado en caliente de acuerdo con la invención mediante mezclado de los componentes con alta cizalladura.

25 El almacenamiento de las preparaciones de acuerdo con la invención hasta la aplicación tiene lugar preferentemente en contenedores de 1000 litros (*container*), 200 litros (barriles), de 20 a 50 litros (baldes), para aplicaciones a gran escala en el camión cisterna o depósito de consumo diario (20.000 litros) así como en particular para la aplicación a mano en cartuchos de 310 a 500 ml.

30 En el instante de la aplicación, la preparación curable por calor de acuerdo con la invención se transporta con bombas convencionales, dado el caso calentadas, desde el recipiente de almacenamiento hasta el sitio de aplicación y allí se aplica. Las preparaciones de acuerdo con la invención se caracterizan por que pueden aplicarse mediante técnicas de inyección. En particular se prefiere especialmente de acuerdo con la invención una aplicación de las preparaciones por medio de procedimientos de inyección sin aire, asistidos con aire, de mezcla de aire o procedimientos de corriente plana sobre el sustrato. Una aplicación de las preparaciones de acuerdo con la invención por medio de un procedimiento de corriente plana se prefiere muy especialmente de acuerdo con la invención.

35 Para la aplicación en el procedimiento de inyección de alta presión preferido pueden emplearse a este respecto procedimientos de inyección de atomización o procedimientos de inyección de no atomización. La atomización de material de la preparación para la aplicación es posible bajo la presión de material pura con el procedimiento sin aire o mediante apoyo de aire adicional en el procedimiento de inyección asistido con aire o de mezcla de aire. De acuerdo con la invención se prefieren especialmente para la aplicación de la preparación procedimientos de aplicación de no atomización tal como el procedimiento de corriente plana o el procedimiento eléctrico-de remolino. En el caso de los procedimientos, el grosor de capa final de la preparación puede aplicarse en solamente un movimiento de aplicación con altas velocidades de aplicación de > 100 mm/s en grosores de capa hasta 5 mm sobre el sustrato.

40 Una aplicación de las preparaciones de acuerdo con la invención con uno de los dos procedimientos de aplicación de no atomización mencionados de corriente plana y eléctrico-de remolino se caracteriza por una aplicación de material afilada sobre el sustrato sin pulverización superior, es decir sin contaminar el sustrato junto al sitio de aplicación por niebla de pulverización, por bajas presiones de inyección en el intervalo de 60 - 120 bar y una precisión de repetición muy alta en el caso de una aplicación en serie múltiple.

45 Una aplicación de las preparaciones de acuerdo con la invención con uno de los dos procedimientos de aplicación de no atomización mencionados de corriente plana y eléctrico-de remolino se caracteriza por una aplicación de material afilada sobre el sustrato sin pulverización superior, es decir sin contaminar el sustrato junto al sitio de aplicación por niebla de pulverización, por bajas presiones de inyección en el intervalo de 60 - 120 bar y una precisión de repetición muy alta en el caso de una aplicación en serie múltiple.

50 El curado de la preparación de curado en caliente aplicada tiene lugar mediante calentamiento, calentándose la preparación durante un tiempo determinado hasta una temperatura que es suficiente para provocar la reacción de vulcanización. A este respecto se prefiere de acuerdo con la invención cuando la reacción de vulcanización se concluye por completo durante este tiempo de calentamiento; pero también se pueden dar procedimientos con cortos tiempos de paso en el horno y reticulación posterior en hornos sucesivos y en el caso particular incluso reticulación posterior después del tiempo en el horno.

55 En función de la composición de la preparación y las condiciones de la línea de fabricación, tales temperaturas se encuentran habitualmente en el intervalo de 150 °C a 230 °C para líneas de carrocería bruta, 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 pintura, las temperaturas se encuentran en 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.

60 El tipo de fuente de calor no desempeña ningún papel, de modo que el aporte de calor puede tener lugar por ejemplo mediante un ventilador de aire caliente, mediante irradiación con microondas o radiación infrarroja, mediante

5 inducción magnética o también mediante abrazaderas calefactoras. En el sector de la construcción de vehículos así como en campos de tecnología con procesos de producción relacionados es especialmente ventajoso cuando el curado de las preparaciones de acuerdo con la invención tiene lugar durante el paso del vehículos a través del horno para el curado de la pintura de inmersión catódica o para el secado en estufa de los recubrimientos de pintura, de modo que puede prescindirse de una etapa de calentamiento separada.

Un tercer objeto es el uso de las preparaciones de acuerdo con la invención como adhesivo, sellante o masa de recubrimiento de uno o dos componentes, de amortiguación acústica.

10 Las preparaciones de acuerdo con la invención se usan con frecuencia para el relleno interior de construcciones de chapas de metal, en las que se pega una chapa de apoyo a prueba de torsión contra un revestimiento exterior de pared delgada. Debido al comportamiento elástico bajo carga estática en estado frío, las preparaciones de acuerdo con la invención presentan la ventaja de una unión sin perfilado.

15 Con respecto a los detalles adicionales del objeto de la presente invención es válido *mutatis mutandis* lo ya dicho con respecto a los objetos anteriores.

Un cuarto objeto de la presente invención es un procedimiento para la conexión de piezas de metal y/o sellado de juntas entre piezas de metal, en el que

- 20
- se aplica una preparación de acuerdo con la invención sobre al menos una superficie de al menos una de las piezas,
 - se unen las piezas que van a conectarse,
 - y se calientan las piezas unidas, dado el caso con fijación mecánica, para curar la preparación.

25 Con respecto a los detalles adicionales de este objeto de la presente invención es válido *mutatis mutandis* lo ya dicho con respecto a los objetos anteriores.

30 Un quinto objeto de la presente invención es un procedimiento para recubrir elementos constructivos mediante pulverización de una preparación de acuerdo con la invención sobre la superficie de la pieza y calentamiento de la pieza recubierta para curar la preparación.

35 Asimismo de acuerdo con la invención está abarcado un procedimiento para la amortiguación acústica de elementos constructivos, en el que al menos una superficie del elemento constructivo se recubre con una preparación de acuerdo con la invención, y el elemento constructivo recubierto se calienta para curar la preparación.

Se prefiere de acuerdo con la invención cuando el recubrimiento del elemento constructivo tiene lugar mediante rociado de la preparación de acuerdo con la invención.

40 Mediante la aplicación de la preparación de acuerdo con la invención se mejoran las propiedades acústicas del elemento constructivo.

45 En el contexto de este objeto de la presente invención ha resultado especialmente ventajoso cuando el rociado de la preparación de acuerdo con la invención sobre el sustrato tiene lugar por medio de un procedimiento de inyección sin aire, asistido con aire, de mezcla de aire, procedimiento de corriente plana o procedimiento de remolino.

Ejemplos de realización

50 Todos los datos de cantidades se entienden, siempre que no se señale lo contrario, en porcentaje en peso.

1 Adhesivos de acción acústica

1.1 Formulaciones

55 Se produjeron las siguientes preparaciones:

| | |
|--|-------|
| Ejemplo 1 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 19,29 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 11,00 |
| Lithene® ALS | 4,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |

ES 2 693 149 T3

| | |
|---|-------|
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 23,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 0,70 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| | |
|--|-------|
| Ejemplo 2 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 19,49 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,88 |
| Azufre, en forma de polvo | 10,00 |
| Kuraray® LIR 30 | 3,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,0 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 24,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 1,37 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| | |
|---|-------|
| Ejemplo 3 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 11,49 |
| Carbonato de calcio, (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 12,00 |
| Polyvest MA 75® con grupos carboxilo activos, Mn 1700 g/mol | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 33,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 0,70 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Vidrio de aluminio-borosilicato | 0,80 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| | |
|--|-------|
| Ejemplo 4 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| Tocoferol | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 20,79 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 9,00 |
| Lithene® ALS | 4,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 23,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 1,20 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de neutralización | 0,01 |

| | |
|---------------------|-------|
| Ejemplo 5 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| Tocoferol | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 14,19 |

ES 2 693 149 T3

| | |
|--|-------|
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 10,00 |
| Kuraray® LIR 30 | 5,00 |
| Polyvest MA 75® | 2,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 26,30 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 1,50 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de neutralización | 0,01 |

| | |
|---|------|
| Ejemplo 6 (comparación) | |
| Óxido de calcio | 2,0 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,5 |
| Carbonato de calcio | 12,0 |
| Carbonato de calcio, (recubierto con estearato) | 14,6 |
| Azufre, en forma de polvo | 12,0 |
| Grafito | 15,0 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 6,0 |
| Aceite de linaza | 35,0 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,8 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,9 |
| Ácido silícico hidrófilo | 1,14 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| | |
|--|-------|
| Ejemplo 7 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 19,29 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 11,00 |
| Nisso® PB B-2000 | 4,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 23,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 0,70 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| | |
|--|-------|
| Ejemplo 8 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 19,24 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,00 |
| Azufre, en forma de polvo | 11,00 |
| Nisso® PB B-1000 | 5,00 |
| Polyvest MA 75® | 2,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 21,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 1,50 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

ES 2 693 149 T3

| Ejemplo 9 | |
|--|-------|
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 17,24 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,00 |
| Azufre, en forma de polvo | 13,00 |
| Polyvest® 110 | 5,00 |
| Polyvest MA 75® | 2,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 21,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 1,50 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| Ejemplo 10 | |
|--|-------|
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 15,24 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,00 |
| Azufre, en forma de polvo | 13,00 |
| Polyvest® 130 | 5,00 |
| Poly BD R 45 HT® | 4,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 21,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 1,50 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| Ejemplo 11 | |
|--|-------|
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 22,69 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 14,20 |
| Lithene® ALS | 4,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Expancel® 920 DE 80 d30 | 0,40 |
| Aceite de linaza | 23,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 0,70 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| Ejemplo 12 | |
|--|-------|
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 18,89 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 14,20 |
| Lithene® ALS | 4,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 4,00 |
| Expancel® 920 DE 80 d30 | 0,20 |

| | |
|--------------------------------|-------|
| Aceite de linaza | 23,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 0,70 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| | |
|--|-------|
| Ejemplo 13 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 19,29 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 11,00 |
| Lithene® ALS | 4,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de cáñamo | 23,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 0,70 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

| | |
|--|-------|
| Ejemplo 14 | |
| Óxido de calcio | 2,00 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio | 19,29 |
| Carbonato de calcio (recubierto con estearato) | 14,75 |
| Azufre, en forma de polvo | 11,00 |
| Lithene® ALS | 4,00 |
| Polyvest MA 75® | 1,00 |
| Grafito | 15,00 |
| Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | 7,00 |
| Aceite de hígado de bacalao | 23,00 |
| Dibencilditiocarbamato de zinc | 0,80 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 0,90 |
| Ácido silícico hidrófilo | 0,70 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,05 |
| Aditivo de olor | 0,01 |

1.2 Instrucciones de producción

5 Para la producción de las preparaciones se dispusieron las resinas en cada caso en un mecanismo mezclador planetario no calentado y se homogeneizó durante al menos 20 min a un vacío inferior a 100 mbar con una velocidad de mezclado de 100 rpm. A continuación se añadieron por etapas los materiales de relleno y las mezclas resultantes se mezclaron en cada caso a como máximo 50 rpm hasta que existían masas homogéneas. Después se
10 homogeneizaron las mezclas durante 20 min más a un vacío inferior a 100 mbar con una velocidad de mezclado de 100 rpm. A continuación se añadieron las materias primas restantes a las formulaciones y se mezclaron a como máximo 50 rpm hasta que existían masas homogéneas. Por último se homogeneizaron las mezclas durante 10 min más a un vacío inferior a 100 mbar con una velocidad de mezclado de 100 rpm y se cargaron en cartuchos. Durante
15 todos los procesos de mezclado y homogeneización se prestó atención a que la preparación mediante el calor de mezcla que aparece no se calentara por encima de 60 °C.

1.3 Lista de los productos comerciales empleados:

| | | |
|----|-------------------------|--|
| 20 | Expancel® 091 DU 140 | microesferas huecas expansibles de copolímero de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, tamaño de partícula aproximadamente 35-45 µm; empresa Akzo Nobel; |
| | Expancel® 920 DE 80 d30 | microesferas huecas expandidas de copolímero de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, que contienen isopentano; empresa Akzo Nobel; |
| 25 | Kuraray® LIR 30 | poliisopreno líquido, Mn aproximadamente 29000 g/mol, empresa Nippon Soda; |
| | Lithene® ALS | polibutadieno líquido, Mn aproximadamente 1000 g/mol aproximadamente 10 - 20 % en peso de porcentaje de cis-1,4, empresa Synthomer; |

| | | |
|----|---|---|
| | Nisso® PB B-1000 | 1,2-polibutadieno líquido, Mn aproximadamente 1000 g/mol, aproximadamente 85 % en peso de porcentaje de 1,2-vinilo, empresa Nippon Soda; |
| | Nisso® PB B-2000 | 1,2-polibutadieno líquido, Mn aproximadamente 2000 g/mol, aproximadamente 90 % en peso de porcentaje de 1,2-vinilo, empresa Nippon Soda; |
| 5 | Poly BD R 45 HAT® | 1,3-polibutadieno terminado en hidroxilo; Mn aproximadamente 2800 g/mol, empresa Sartomer/Cray Valley; |
| | Polyvest® 110 | 1,3-polibutadieno líquido, oligomérico; Mn aproximadamente 2600 g/mol; aproximadamente 75 % en peso de porcentaje de cis-1,4, empresa Evonik; |
| 10 | Polyvest® 130 | 1,3-polibutadieno líquido, oligomérico; Mn aproximadamente 4600 g/mol; aproximadamente 75 % en peso de porcentaje de cis-1,4, empresa Evonik; |
| | Polyvest® MA 75 | polibutadieno con grupos carboxilo activos, Mn 1700 g/mol: empresa Evonik, |
| | Scotchlite® burbujas de vidrio tipo VS 5500 | esferas huecas de vidrio de vidrio de cal sosa-borosilicato, empresa 3M; |

1.4 Resultados de medición:

1.4.1 Determinación de la dureza Shore A

Para la determinación de la dureza Shore A se curaron las formulaciones de ejemplo en cada caso durante 20 minutos a 160 °C. Entonces se tomaron muestras con un grosor de material de 5 mm y se determinó a temperatura ambiente la dureza Shore A. Los valores de medición están recogidos en la Tabla 1.

1.4.2 Determinación de la resistencia a la tracción y al cizallamiento

Las preparaciones de acuerdo con la invención se aplicaron sobre chapas de acero (sustrato KTL-recubrimiento; grosor de la probeta: 0,8 mm; anchura 25 mm). Las chapas de KTL tratadas con las preparaciones de acuerdo con la invención se pusieron en contacto entre sí de modo que resultó una zona de solapamiento de 20 mm. Las probetas se comprimieron hasta el grosor de hendidura de pegado, (usándose como separador bolas de acero con un diámetro de 2000 µm) se fijaron con abrazaderas y a continuación se curaron durante 20 min a 160 °C. La medición tuvo lugar al día siguiente a 25 °C y una velocidad de tracción y cizallamiento de 25 mm/min. En todos los casos se observó para las preparaciones de acuerdo con la invención un comportamiento de rotura cohesivo de más del 75 %. Los valores de medición están recogidos en la Tabla 1.

1.4.3 Determinación del factor de pérdida y del máximo de pérdida

Tiras de acero para resortes de 1 mm de grosor de dimensiones 240 mm x 10 mm se recubrieron sobre una sección de 200 mm de longitud con una capa de los productos de los Ejemplos 1 - 14, a continuación se curaron los recubrimientos durante 20 minutos a 160 °C de temperatura de objeto. La determinación del valor de amortiguación tuvo lugar después del enfriamiento por medio de ensayo de vibración en flexión de la norma DIN 53440, parte 3 a 200 Hz en el intervalo de temperatura de -25 °C a +80 °C. Está indicada en cada caso la anchura del intervalo de temperatura dentro del que el factor de pérdida presenta un valor superior a 0,1. El máximo de pérdida indica a qué temperatura el factor de pérdida adopta el valor máximo. Los valores de medición están recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1:

| | Dureza Shore [Divisiones de escala] | Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa] | Factor de pérdida [K] | Máximo de pérdida [°C] |
|----------------------------|--|--|--------------------------|---------------------------|
| Ejemplo 1 | 70,2 | 0,87 | 30,1 | 20 |
| Ejemplo 2 | 82,3 | 1,17 | 26,5 | 10 |
| Ejemplo 3 | 71,4 | 1,02 | 27,4 | 0 |
| Ejemplo 4 | 72,5 | 0,91 | 29,3 | 20 |
| Ejemplo 5 | 83,7 | 1,12 | 26,9 | 10 |
| Ejemplo 6 (comparación) | 70,5 | 0,89 | 26,5 | -10 |
| Ejemplo 7 | 92,6 | 2,19 | 31,3 | 20 |
| Ejemplo 8 | 82,8 | 1,18 | 30,4 | 20 |
| Ejemplo 9 | 77,5 | 0,94 | 28,0 | 10 |
| Ejemplo 10 | 75,8 | 0,88 | 29,1 | 10 |
| Ejemplo 11 | 72,3 | 0,81 | 31,2 | 20 |
| Ejemplo 12 | 73,1 | 0,79 | 29,8 | 20 |
| Ejemplo 13 | 89,2 | 2,11 | 32,2 | 10 |
| Ejemplo 14 | 91,2 | 2,05 | 31,7 | 10 |

2 Adhesivos de relleno interior

2.1 Formulaciones

5 Se produjeron las siguientes preparaciones:

| Ejemplo U1 | |
|--|-------|
| Caucho sólido de polibutadieno con como mínimo el 96 % en peso de porcentaje de 1,4-cis; Mn aproximadamente de 500.000 a 1.000.000 g/mol | 6,00 |
| Negro de humo | 0,50 |
| Óxido de calcio, molido | 3,00 |
| Óxido de zinc | 2,00 |
| Carbonato de calcio | 30,65 |
| Hidrosilicato de magnesio | 10,00 |
| Dioxima de p-benzoquinona | 1,00 |
| Carbonato de calcio, tratado en superficie con ácidos grasos | 13,20 |
| 2,2-Ditiobis(benzotiazol) | 4,00 |
| Polyvest® MA 75 | 7,00 |
| Aceite de linaza | 15,00 |
| Zinc-2-mercaptobenzotiazol | 1,00 |
| Aceite de colza | 4,00 |
| Azufre, en forma de polvo | 2,50 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,15 |

| Ejemplo U2 | |
|---|-------|
| Caucho sólido de polibutadieno con al menos el 96 % en peso de porcentaje de 1,4-cis; Mn aproximadamente de 500.000 a 1.000.000 g/mol | 4,50 |
| Negro de humo | 0,50 |
| Óxido de calcio, molido | 2,50 |
| Óxido de zinc | 4,00 |
| Carbonato de calcio | 8,895 |
| 2,2 metilen-bis-(4 metil-6-terc-butilfenol) | 0,50 |
| Carbonato de calcio (precipitado); tratado en superficie con ácidos grasos | 31,00 |
| 2,2-Ditiobis(benzotiazol) | 1,00 |
| Sal de zinc de ácido bencenosulfínico | 0,005 |
| Amida de ácido azodicarboxílico | 0,05 |
| Aceite mineral parafínico | 9,00 |
| Aceite de colza | 15,00 |
| Aceite de linaza | 10,00 |
| Polyvest® MA 75 | 4,90 |
| 1,2-Polibutadieno, Aducto de anhídrido de ácido maleico; Mn 1600 g/mol | 1,95 |
| Expancel® 091 DU 140 | 0,20 |
| Azufre, en forma de polvo | 6,00 |

10 La preparación se produjo de manera correspondiente a las instrucciones de producción bajo el punto 1.2; los productos comerciales empleados tienen los significados indicados bajo el punto 1.3.

2.2 Resultados de medición:

15 2.2.1 Determinación de la dureza Shore A

Para la determinación de la dureza Shore A se curaron las formulaciones de ejemplo U1 y U2 durante 20 minutos a 160 °C. Entonces se tomaron muestras con un grosor de material de 5 mm y se determinó a temperatura ambiente la dureza Shore A. Los valores de medición están recogidos en la Tabla 2.

20 2.2.2 Determinación de la resistencia a la tracción y al cizallamiento

25 Las preparaciones de acuerdo con la invención se aplicaron sobre chapas de acero (calidad 14 O 5; grosor de la probeta: 0,8 mm; anchura 25 mm) tratadas con aceite protector anticorrosión (Anticorit® RP 4107S; empresa Fuchs). Las chapas tratadas con las preparaciones de acuerdo con la invención se pusieron en contacto entre sí de modo que resultó una zona de solapamiento de 20 mm. Las probetas se comprimieron hasta el grosor de hendidura de pegado, (usándose como separador bolas de acero con un diámetro de 2000 µm) se fijaron con abrazaderas y a continuación se curaron durante 20 min a 160 °C. La medición tuvo lugar al día siguiente a 25 °C y una velocidad de tracción y cizallamiento de 25 mm/min. En todos los casos se observó para las preparaciones de acuerdo con la

ES 2 693 149 T3

inversión un comportamiento de rotura cohesivo de más del 75 %. Los valores de medición están recogidos en la Tabla 2.

Tabla 2:

| | Dureza Shore A [Divisiones de escala] | Resistencia a la tracción [MPa] |
|------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Ejemplo U1 | 64,0 | 1,79 |
| Ejemplo U2 | 45,3 | 1,23 |

REIVINDICACIONES

1. Preparación de curado en caliente, que contiene

5 (a) una fracción de triglicérido, cuya distribución de ácido graso presenta un porcentaje de al menos el 5 % en peso, en particular de al menos el 60 % en peso, de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -3 y/o de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -6,
(b) al menos un agente de vulcanización seleccionado del grupo que consiste en

10 (b1) azufre,
(b2) agentes de vulcanización peroxídicos,
(b3) quinonas y/o dioximas de quinona y/o
(b4) dinitrosobencenos,

15 (c) al menos un material de relleno inorgánico y
(d) al menos un polímero sintético, que presenta al menos un doble enlace C=C y/o al menos un triple enlace C \equiv C,

20 presentando la fracción de triglicérido una distribución de ácido graso con un porcentaje de al menos el 15 % en peso de uno o varios ácido(s) graso(s) Ω -3 y estando contenida la fracción de triglicérido (a) en la preparación de curado en caliente en una cantidad del 10 al 50 % en peso con respecto a la preparación total.

2. Preparación según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la fracción de triglicérido (a) en la preparación de curado en caliente está contenida en una cantidad del 10 al 40 % en peso con respecto a la preparación total.

25 3. Preparación según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** como ácido graso Ω -3 está contenido ácido α -linolénico.

30 4. Preparación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la fracción de triglicérido contiene aceite de linaza.

5. Preparación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** como material de relleno inorgánico contiene carbonato de calcio.

35 6. Preparación según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** además del agente de vulcanización contiene al menos un acelerador de curado orgánico y/o al menos un óxido de metal.

7. Preparación según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** como material de relleno inorgánico contiene al menos un aditivo de reología, preferentemente seleccionado de dióxido de silicio y/o negro de humo.

40 8. Preparación según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** contiene además al menos un antioxidante, en particular un antioxidante natural.

45 9. Uso de la preparación según una de las reivindicaciones 1 a 8 como adhesivo, sellante o masa de recubrimiento de uno o dos componentes, de amortiguación acústica.

10. Procedimiento para la conexión de piezas de metal y/o sellado de juntas entre piezas de metal, **caracterizado por que**

50 - se aplica una preparación según una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre al menos una superficie de al menos una de las piezas,
- se unen las piezas que van a conectarse,
- y se calientan las piezas unidas, dado el caso con fijación mecánica, para curar la preparación.

55 11. Procedimiento para recubrir elementos constructivos mediante pulverización de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre la superficie de la pieza y calentamiento de la pieza recubierta para el curado de la preparación.

60 12. Procedimiento para recubrir elementos constructivos según la reivindicación 11, **caracterizado por que** la preparación se rocía sobre el sustrato en procedimiento de inyección sin aire, asistido con aire, de mezcla de aire, procedimiento de corriente plana o procedimiento de remolino.