

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 203**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00	(2006.01) C08J 9/10	(2006.01)
C08K 3/06	(2006.01)	
C08K 5/00	(2006.01)	
C08L 21/00	(2006.01)	
C08L 45/00	(2006.01)	
C08L 47/00	(2006.01)	
C09K 3/00	(2006.01)	
G10K 11/16	(2006.01)	
G10K 11/162	(2006.01)	
C08J 9/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2015** **PCT/JP2015/084766**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016** **WO16093339**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2015** **E 15866855 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 3231839**

54 Título: **Composición que confiere la amortiguación que tiene una alta durabilidad frente a impactos a baja temperatura**

30 Prioridad:

12.12.2014 JP 2014252439

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

OHKUBO, MAKOTO;
TSUNO, SHINGO y
TSUKIMORI, TAKAO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 780 203 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que confiere la amortiguación que tiene una alta durabilidad frente a impactos a baja temperatura

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición curable térmicamente y, más específicamente, a una resina curable térmicamente que proporciona un producto curado con excelentes propiedades de amortiguación y durabilidad frente a impactos a baja temperatura, y a un producto curado del mismo. La presente invención también se refiere a un método para aplicar la composición curable térmicamente, y a métodos para preparar la composición curable térmicamente y a un producto curado de la misma.

Antecedentes en la técnica

En las estructuras de vehículos contemporáneos (turismos, autobuses, trenes, etc.), se proporcionan compuestos de amortiguación acústica con funciones de amortiguación/insonorización en varios componentes de las estructuras del vehículo, como accesorios, paneles, techos y pisos, para reducir o prevenir la transmisión de vibraciones generadas por las estructuras y el ruido creado por estas vibraciones. Los compuestos de amortiguación acústica comunes incluyen compuestos inyectables y extruibles basados en dispersiones de betún, caucho, epoxi y a base de agua (acrilato) cuya matriz se ajusta a la forma del vehículo. Estos compuestos de amortiguación acústica generalmente se aplican a la superficie del bastidor del vehículo y a varios sitios de aplicación en el vehículo.

A fin de evitar las vibraciones de los paneles exteriores, impedir los golpes de los diversos componentes del vehículo y asegurar la distancia adecuada entre los componentes de la estructura de un vehículo, preferentemente se aplica la denominada subcapa entre los paneles exteriores y el arco del techo, y entre los componentes de protección y los de refuerzo. Esta subcapa puede reforzar la estructura del vehículo y el material de la subcapa puede funcionar simultáneamente como adhesivo o sellador.

Una composición que integra funciones de amortiguación/insonorización con las funciones de una subcapa es la composición curable térmicamente desvelada en el Documento de Patente 1, que comprende (a) un polímero o copolímero que contiene dobles enlaces olefínicos basado en una olefina sustituida con dieno y/o aromáticamente y (b) un sistema de vulcanización. Cuando se usa una composición descrita en el Documento de Patente 1, sirve como compuesto de amortiguación acústica integrado y subcapa, que anteriormente requería aplicar una pluralidad de materiales diferentes. Esto simplifica el proceso de fabricación y el equipo de fabricación y, por lo tanto, reduce los costes. Debido a que esta composición es "bombeable", es decir, puede ser distribuida (bombeada) por una bomba, puede ser aplicada por un robot y utilizada ventajosamente en un proceso de producción de vehículos altamente automatizado.

Sin embargo, las composiciones usadas en estructuras de vehículos tales como las de automóviles se usarán presumiblemente en entornos de baja temperatura y deben tener buenas características a baja temperatura. Una composición (agente adhesivo, sellador o recubrimiento de una parte) adecuada para su uso en la producción de vehículos que tiene una alta resistencia al cizallamiento a la tracción y una alta resistencia al desprendimiento por impacto a bajas temperaturas se desveló en el Documento de Patente 2 en forma de una composición de una reacción curable térmicamente a alta temperatura basada en un elastómero que contiene dobles enlaces olefínicos naturales y/o sintéticos y un vulcanizador y que contiene un polieno y polibutadieno líquidos.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento de patente 1: JP 2012-529545 A
Documento de patente 2: JP 2009-532537 A

Sumario de la invención

Problema a resolver por la invención

Un producto curado obtenido de una composición curable térmicamente descrita en el Documento de Patente 1 tiene un rendimiento de amortiguación a temperaturas normales que proporciona amortiguación de vibraciones (por ejemplo, amortiguación de vibraciones en bastidores de vehículos como los de automóviles), pero no es muy flexible a bajas temperaturas. Como resultado, el agente adhesivo a veces se destruye por los impactos en condiciones de baja temperatura. La composición de la reacción curable térmicamente a alta temperatura descrita en el Documento de Patente 2 tiene una alta resistencia al cizallamiento a la tracción y una alta resistencia al desprendimiento por impacto a bajas temperaturas, pero no proporciona un rendimiento de amortiguación efectivo. Por lo tanto, es muy difícil obtener una composición que combine propiedades de amortiguación con durabilidad frente a impactos a bajas temperaturas.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición que tenga excelentes propiedades de amortiguación y excelente resistencia a impactos a bajas temperaturas.

5 Medios para resolver el problema

Un aspecto de la presente invención se refiere a una composición curable térmicamente que comprende:

- (a1) el 2,5 % en masa o superior de un caucho sólido,
- 10 (a2) menos del 5 % en masa de un polímero que contiene dobles enlaces olefínicos que es líquido o pastoso a 22 °C,
- (a3) del 5 al 20 % en masa en total con (a2) de una resina de hidrocarburos, y
- (a4) el 15 % en masa o superior de un polidieno líquido en relación con la masa total de la composición y al menos un tipo seleccionado de un grupo que incluye (b-1) a (b-3) a continuación que sirve como sistema de
- 15 vulcanización (b):
- (b1) azufre y uno o más aceleradores,
- (b2) un sistema de vulcanización peroxídico o un sistema de vulcanización disulfídico, y
- (b3) quinona, quinona dioxima o dinitrosobenceno.

20 Efecto de la invención

La presente invención puede proporcionar una composición que tiene excelentes propiedades de amortiguación y excelente resistencia a impactos a bajas temperaturas.

25 Breve descripción de los dibujos

- La Fig. 1 es un conjunto de diagramas que resumen la prueba de impacto a baja temperatura realizada en los ejemplos.
- La Fig. 2 es un gráfico que muestra la relación entre el factor de pérdida ($\tan\delta$) y la temperatura de los productos
- 30 curados en los ejemplos.
- La Fig. 3 es un gráfico que muestra la relación entre el módulo de almacenamiento (E') y la temperatura de los productos curados en los ejemplos.

Realización de la invención

- 35 Cuando los presentes inventores combinaron un caucho sólido, una resina de amortiguación acústica, una resina de hidrocarburos y polidieno líquido en una determinada proporción en una composición, pudieron obtener un producto curado que tenía propiedades de amortiguación en un amplio rango de temperaturas, incluidas regiones de baja temperatura y durabilidad frente a impactos a bajas temperaturas. La presente invención es un producto de este descubrimiento.

- Un producto curado que tiene propiedades de amortiguación significa que el producto curado tiene propiedades de amortiguación acústica intrínsecas (propiedades de amortiguación de vibraciones) y, más específicamente, significa
- 45 que el producto curado tiene propiedades de amortiguación de vibraciones disipadoras en las que la energía mecánica de vibración se convierte en calor. Un producto curado que tiene estas propiedades de amortiguación provoca una rápida disminución de la amplitud inicial de las vibraciones. Téngase en cuenta que las propiedades de amortiguación de un producto curado se pueden evaluar midiendo el comportamiento de amortiguación de vibraciones mediante análisis mecánico dinámico (AMD) como se describe más adelante.

- 50 Lo que sigue es una explicación detallada de la composición curable térmicamente de la presente invención, un producto curado de la misma, y los usos y un método de fabricación para la misma.

- En la descripción de las composiciones en la presente memoria descriptiva, las cantidades descritas como porcentajes se refieren a porcentajes en masa con respecto a la masa total de la composición a menos que se
- 55 indique lo contrario.

- En la presente memoria descriptiva, los pesos moleculares promedio se refieren a los pesos moleculares promedio en masa de los polímeros, a menos que se indique lo contrario. Más específicamente, el peso molecular promedio se determina calculando el peso molecular usando cromatografía de exclusión por tamaños (GPC) y una curva de
- 60 calibración.

(a) Componente

(a1) Caucho sólido

- 65 El caucho sólido (incluidos los polímeros termoplásticos que tienen la elasticidad de un elastómero a temperatura

ambiente (22 °C)) (a1) puede ser, por ejemplo, un caucho sólido a base de polibutadieno, un caucho de estireno butadieno (copolímero de estireno/butadieno/estireno (SBS))), un caucho de butadieno/acrilonitrilo, un caucho de estireno/isopreno (copolímero de estireno/isopreno/estireno (SIS)), un copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), un copolímero de estireno-etileno/etileno/propileno-estireno (SEEPS), cauchos de isopreno sintéticos o naturales, policiclooctenámico, un caucho de butilo o un caucho de poliuretano. Se prefiere el uso de cualquiera de estos.

No existen restricciones particulares sobre el peso molecular del caucho sólido siempre que tenga la elasticidad de un elastómero a temperatura ambiente (22 °C). Por ejemplo, no hay restricciones particulares sobre la viscosidad de Mooney (ML₁₊₄ (100 °C)), que puede ser de 20 a 60, y preferiblemente de 30 a 50. La viscosidad de Mooney se puede medir de acuerdo con la norma JIS K 6300.

Un "caucho sólido a base de polibutadieno" puede ser un homopolímero de butadieno o un copolímero que contiene una pequeña cantidad (por ejemplo, el 10 % en moles o inferior) de una unidad de monómero distinta de un monómero de butadieno (1,3-butadieno). Los ejemplos de unidades de monómero distintas de un monómero de butadieno incluyen dienos conjugados tales como isopreno, 1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 4-metilpentadieno y 2,4-hexadieno; monoolefinas no cíclicas tales como etileno, propileno, buteno y penteno; monoolefinas cíclicas tales como ciclopenteno, ciclohexeno y norborneno; y diolefinas no conjugadas tales como dicitopentadieno y 1,5-hexadieno. El caucho sólido a base de polibutadieno tiene preferiblemente un alto contenido cis. El contenido de doble enlace cis-1,4 es preferiblemente del 80 % o superior y más preferiblemente del 85 % o superior.

En la presente invención, el contenido de caucho sólido (a1) es del 2,5 % en masa o superior con respecto a la masa total de la composición. Cuando el contenido de caucho sólido es del 2,5 % en masa o superior, la durabilidad frente a impactos del producto curado a baja temperatura puede mejorarse aún más. Además, el contenido de caucho sólido es preferiblemente del 8 % en masa o inferior y más preferiblemente del 4 % en masa o inferior. Cuando el contenido de caucho sólido es del 8 % en masa o inferior, las propiedades de amortiguación del producto curado pueden mantenerse mejor.

(a2) Polímero que contiene dobles enlaces olefínicos (resina de amortiguación acústica)

En la presente invención, el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos (a2) confiere propiedades de amortiguación acústica al producto curado.

El polímero que contiene dobles enlaces olefínicos (a2) es líquido o pastoso a temperatura ambiente (22 °C) y una temperatura de transición vítrea que no está muy por debajo de la temperatura ambiente. Más específicamente, la temperatura de transición vítrea es preferiblemente de -30 °C a 20 °C y más preferiblemente de -20 °C a 15 °C. En el presente documento, "líquido" significa que puede fluir desde el recipiente bajo la acción de la gravedad y "pasta" significa que puede extenderse en una capa uniformemente lisa. La temperatura de transición vítrea es un valor medido usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma JIS K 6240. El polímero puede ser un homopolímero o un copolímero.

El polímero que contiene dobles enlaces olefínicos (a2) es preferiblemente un polímero de una olefina sustituida con dieno y/o aromático y más preferiblemente un copolímero de estireno y dieno desde el punto de vista de las propiedades de amortiguación mejoradas para el producto curado. El dieno se puede seleccionar entre butadienos, isoprenos y combinaciones de los mismos. El contenido de estireno del copolímero de estireno y dieno es preferiblemente del 10 % en masa o superior y más preferiblemente del 15 % en masa o superior, y preferiblemente del 60 % en masa o inferior y más preferiblemente del 50 % en masa o inferior. Cuando el contenido de estireno está dentro de este rango, se pueden obtener excelentes propiedades de amortiguación disipadoras de la vibración (es decir, propiedades que convierten la energía de la vibración mecánica en calor).

Téngase en cuenta que "copolímero" significa cualquier polímero que consiste en dos o más monómeros diferentes. Por lo tanto, la disposición de los comonómeros en el copolímero es opcional. El copolímero puede ser un copolímero en bloque o un copolímero aleatorio, pero se prefiere un copolímero aleatorio desde el punto de vista de conferir propiedades de amortiguación.

Por lo tanto, en una realización de la presente invención, el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos (a2) es preferiblemente un polímero en bloque de estireno y dieno.

Además, en otra realización de la presente invención, el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos (a2) es preferiblemente un polímero aleatorio de estireno y dieno.

El componente de dieno puede estar no sustituido o tener un sustituyente. Los ejemplos de sustituyentes incluyen un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo y un grupo amino. La presencia de un sustituyente puede mejorar las propiedades adhesivas de la composición a los materiales de base metálica.

No existen restricciones particulares sobre la posición del doble enlace olefínico formado en la cadena polimérica por

polimerización de dieno. Desde el punto de vista de las propiedades de vulcanización y el comportamiento de amortiguación acústica, el polímero que contiene dobles enlaces olefinicos (a2) incluye preferiblemente una fracción de dieno insaturado y el porcentaje de la fracción de vinilo en la fracción de dieno (es decir, el porcentaje de enlaces 1,2-vinilo entre los dobles enlaces olefinicos) es preferiblemente del 20 % en moles o superior y más preferiblemente del 40 % en moles o superior, y preferiblemente del 90 % en moles o inferior y más preferiblemente del 80 % en moles o inferior.

En otras palabras, en otra realización, el polímero que contiene dobles enlaces olefinicos (a2) incluye una fracción de dieno insaturado y el porcentaje de la fracción de vinilo en la fracción de dieno (es decir, el porcentaje de enlaces 1,2-vinilo entre los dobles enlaces olefinicos) es preferiblemente del 20 % en moles o superior y más preferiblemente del 40 % en moles o superior, y preferiblemente del 90 % en moles o inferior y más preferiblemente del 80 % en moles o inferior.

Además de la composición estructural del polímero, el peso molecular del polímero también es importante. Específicamente, el peso molecular promedio en masa del polímero que contiene dobles enlaces olefinicos (a2) es de 1000 o superior, preferiblemente de 2000 o superior, y más preferiblemente de 5000 o superior, y 50.000 o inferior, preferiblemente de 35.000 o inferior, y más preferiblemente de 25.000 o inferior. Incluso más preferiblemente, el peso molecular promedio en masa es de 5000 a 18.000.

La cantidad de polímero que contiene dobles enlaces olefinicos (a2) en relación con el peso total de la composición es inferior al 5 % en masa y preferiblemente al 4,5 % en masa o inferior. Cuando un caucho sólido, resina de hidrocarburos y polidieno líquido se mezclan en los porcentajes adecuados con el 5 % en masa o inferior del polímero que contiene dobles enlaces olefinicos, la durabilidad frente a impactos a bajas temperaturas puede mejorarse mientras se mantienen las propiedades de amortiguación del producto curado. Para obtener un rendimiento de amortiguación suficiente, se prefiere el 1,0 % en masa o superior y el 3,0 % en masa o superior.

(a3) Resina de hidrocarburos

La resina de hidrocarburos (a3) contribuye a que la temperatura de transición vítrea del producto curado esté en el rango deseado de -30 °C a 40 °C. Como resultado, un producto curado tiene excelentes propiedades de amortiguación acústica en un amplio rango de temperaturas, incluido el de las regiones de baja temperatura y excelentes propiedades de amortiguación acústica a temperaturas ambiente normales.

La resina de hidrocarburos puede ser completamente alifática, completamente aromática, o tener tanto una estructura alifática como una estructura aromática. También puede ser una resina de hidrocarburos alifáticos que está modificada aromáticamente. En todos los casos, se prefiere una resina de hidrocarburos que sea compatible con otros componentes poliméricos.

Los ejemplos de resinas de hidrocarburos incluyen resinas de hidrocarburos naturales tales como resinas terpénicas (resinas terpénicas, resinas terpénicas hidrogenadas, resinas terpénicas modificadas aromáticamente, etc.) y resinas a base de colofonia (colofonias y colofonias modificadas tales como colofonias hidrogenadas, colofonias desproporcionadas y colofonias polimerizadas) y resinas sintéticas de hidrocarburos tales como resinas de hidrocarburos de petróleo, resinas de cumarona/indeno, resinas de xileno y resinas de estireno. Entre estas, se prefieren las resinas de hidrocarburos de petróleo.

La resina de hidrocarburos de petróleo es preferiblemente una resina de hidrocarburos de petróleo en la que se han polimerizado las fracciones que contienen subproductos de monómero de hidrocarburos insaturados del craqueo térmico, por ejemplo, de nafta de petróleo. Los ejemplos específicos incluyen resinas de petróleo alifáticas C5, resinas de petróleo aromáticas C9, resinas de petróleo C5/C9, resinas de petróleo hidrogenadas en las que se han hidrogenado resinas de petróleo C9 o C5/C9, y resinas de petróleo alicíclicas como las resinas de petróleo de dicitlopentadieno.

Los ejemplos de productos comerciales que pueden usarse ventajosamente como resina de hidrocarburos incluyen Escorez (marca registrada) 1102, Escorez (marca registrada) 2173, Escorez (marca registrada) 2184, Escorez (marca registrada) 2101, Escorez (marca registrada) 2105, Novares (marca registrada) TK, Novares (marca registrada) TV, Novares (marca registrada) TA, Novares (marca registrada) TP, Novares (marca registrada) TR, Novares (marca registrada) TS, Nova (marca registrada) TW y Nevta (marca registrada) 10.

Cuando una resina compatible con otros componentes poliméricos y que tiene un punto de ablandamiento superior a 10 °C (>10 °C), preferiblemente superior a 40 °C (>40 °C), y más preferiblemente superior a 70 °C (>70 °C) se mezcla como la resina de hidrocarburos (a3) en la composición, la temperatura de transición vítrea del producto curado se puede ajustar dentro del rango de -30 °C a 40 °C y se puede aumentar el valor máximo del factor de pérdida (tanδ). No hay restricciones particulares sobre el punto de ablandamiento de la resina de hidrocarburos, pero se prefiere un punto de ablandamiento de 140 °C o inferior. En el presente documento, el punto de ablandamiento es un valor medido de acuerdo con la norma JIS K 2207.

La resina de hidrocarburos (a3) se mezcla en un rango del 5 al 20 % en masa en total con el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos (a2). Cuando la cantidad total de polímero que contiene dobles enlaces olefínicos y la resina de hidrocarburos está dentro de este rango, se confieren buenas propiedades de amortiguación al producto curado y se mejora la durabilidad frente a impactos a bajas temperaturas. La cantidad de resina de hidrocarburos en relación con la masa total de la composición es preferiblemente del 0,1 % en masa o superior, más preferiblemente del 1 % en masa o superior, y aún más preferiblemente del 5 % en masa o superior, al tiempo que también es del 19 % en masa o inferior, preferiblemente del 15 % en masa o inferior.

(a4) Caucho líquido

El caucho líquido (a4) es preferiblemente un polidieno que es un líquido a temperatura ambiente (22 °C).

Los ejemplos de monómeros de dieno para el polidieno líquido incluyen butadienos, isoprenos y cloroprenos. El polidieno puede ser un homopolímero, copolímero o uno de sus hidrogenados. Entre estos polidienos, se prefieren el polibutadieno y el poliisopreno y se prefiere especialmente el polibutadieno.

También es efectivo un caucho líquido que tiene un grupo funcional de cadena principal y/o cadena lateral. Los ejemplos de grupos funcionales incluyen un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo y un grupo amina. También son posibles dos o más tipos de grupos funcionales. Se prefiere un grupo carboxilo desde el punto de vista de la adhesividad al material base. Un grupo funcional puede estar presente en la cadena principal y/o la cadena lateral, pero se prefiere su presencia en el extremo de la cadena.

El peso molecular promedio en masa del compuesto de polidieno líquido es preferiblemente de 500 a 50.000, y más preferiblemente de 1000 a 10.000.

La cantidad de caucho líquido (a4) en relación con la masa total de la composición es del 15 % en masa o superior. Cuando se incluye un 15 % en masa o superior de caucho líquido, se puede conferir una mejor durabilidad frente a impactos a baja temperatura al producto curado. El contenido de caucho líquido es preferiblemente del 30 % en masa o inferior, más preferiblemente del 25 % en masa o inferior, e incluso más preferiblemente del 20 % en masa o inferior.

(b) Sistema de vulcanización

La composición de la presente invención también incluye un sistema de vulcanización (b). El sistema de vulcanización es cualquiera utilizado comúnmente para vulcanizar caucho. La siguiente es una lista de ejemplos.

(b1) Azufre y uno o más aceleradores

(b2) Sistema de vulcanización peroxídico o sistema de vulcanización disulfídico

(b3) Quinonas, quinona dioximas o dinitrosobenceno

Los sistemas de vulcanización enumerados en (b1) a (b3) anteriores se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más.

(b1) Azufre y uno o más aceleradores

El azufre utilizado como agente vulcanizante es preferiblemente azufre en polvo. No existen restricciones particulares sobre la cantidad de azufre utilizada. Esto puede seleccionarse en base a la presencia o ausencia de un acelerador y/o agente vulcanizante adicional. Sin embargo, generalmente la cantidad de azufre con respecto a la masa total de la composición es del 0,01 % en masa al 6,5 % en masa, y preferiblemente del 0,05 % en masa al 4 % en masa. En una realización, la cantidad es preferiblemente del 0,05 % en masa al 1 % en masa y más preferiblemente del 0,1 % en masa al 0,5 % en masa. Cuando la cantidad de azufre es del 1 % en masa o inferior, a veces mejoran la flexibilidad a baja temperatura y las propiedades de amortiguación a baja temperatura del producto curado.

El acelerador puede ser cualquier acelerador orgánico adecuado, como ditiocarbamato (en forma de sal de amonio o sal metálica), xantogenato, compuestos de tiuram (monosulfuros y disulfuros), compuestos de tiazol, promotores de aldehído/amina (como hexametilentetramina) y aceleradores guanidina. Los ejemplos preferidos incluyen disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), 2-mercaptobenzotiazol (MBT) o una sal de zinc del mismo (ZMBT), dibencilditiocarbamato de zinc (ZBEC), N-ciclohexil benzoditiozilsulfenamida (CBS) y difenil guanidina. La cantidad de acelerador usada en total con un compuesto de zinc descrito a continuación, cuando se usa un compuesto de zinc, en relación con la masa total de la composición es preferiblemente del 0,25 % en masa al 20 % en masa y más preferiblemente del 0,8 % en masa al 12 % en masa. Para lograr la alta estabilidad térmica y la resistencia al rebote de un adhesivo, la mezcla de vulcanización puede contener un agente de reticulación bifuncional. Los ejemplos específicos incluyen agentes de reticulación basados en un ditiocarbamato bifuncional, tal como 1,6-bis (N,N-dibenciltiocarbamoilditio)

hexano. La cantidad de agente de reticulación con respecto al peso total de la composición es del 0 al 2 % en peso y preferiblemente del 0 al 1 % en peso.

También se puede usar un compuesto de zinc como acelerador. El compuesto de zinc que actúa como acelerador puede seleccionarse entre sales de zinc de ácidos grasos, ditiocarbamato de zinc, carbonato de zinc básico y óxido de zinc en polvo muy fino. La cantidad de compuesto de zinc con respecto al peso total de la composición es preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso y más preferiblemente del 2 al 8 % en peso. Estos compuestos de zinc pueden combinarse con cualquiera de los aceleradores mencionados anteriormente, y se prefiere el uso combinado. Se puede incluir en la composición cualquier adyuvante de vulcanización de caucho usado comúnmente, por ejemplo, ácidos grasos (tales como ácido esteárico).

(b2) Sistema de vulcanización peroxídico o sistema de vulcanización disulfídico

Cualquier peróxido orgánico comúnmente añadido a los sistemas de vulcanización se puede usar como sistema de vulcanización peroxídico. Los ejemplos incluyen agentes de reticulación tales como peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, especialmente ácido 1,1-di-(terc-butilperoxi) 3,3,5-trimetilciclohexano, ácido butil-4,4-di-(terc-butilperoxi) valérico, peróxido de dicumilo, di-(2-terc-butilperoxiisopropil) benceno, peróxido de terc-butil cumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi) hexano, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi) hex-3-ilo e isocianurato de trialilo. La cantidad de sistema de vulcanización peroxídico añadida en relación con la masa total de la composición puede ser del 0,3 al 4,5 % en masa. En lugar de un sistema de vulcanización peroxídico, se puede usar un sistema de vulcanización disulfídico. Un ejemplo preferido es el disulfuro de tiuram. La cantidad de sistema de vulcanización disulfídico añadida en relación con la masa total de la composición puede ser del 0,2 al 5 % en masa.

(b3) Otros agentes de vulcanización

Otros sistemas de vulcanización que pueden usarse incluyen quinona, quinona dioxima (especialmente p-benzoquinona dioxima), nitrosobenceno y dinitrosobenceno (especialmente p-dinitrosobenceno). Todos estos son sistemas de vulcanización bien conocidos para el caucho. Estos sistemas de vulcanización se pueden combinar con otros sistemas de vulcanización, por ejemplo, se puede usar un sistema de vulcanización mixto que consiste en azufre elemental, un acelerador orgánico y una quinona dioxima. En el presente documento, un ejemplo de una quinona dioxima es la p-benzoquinona dioxima. Se puede usar otra quinona dioxima en combinación con cualquier otro sistema de vulcanización mencionado anteriormente. El sistema de vulcanización también puede consistir solamente en quinona dioxima.

La cantidad de quinona, quinona dioxima o dinitrosobenceno añadida depende de la combinación con otros sistemas de vulcanización, pero en relación con la masa total de la composición, se prefiere el uso del 0,01 al 5 % en masa y es especialmente preferido del 0,1 al 2 % en masa.

En una realización de la presente invención, los componentes esenciales descritos anteriormente pueden combinarse con una carga, un absorbente de humedad, un agente de expansión y/o un plastificante enumerados a continuación.

(c) Carga

En una realización preferida, la composición de la presente invención puede incluir una carga (c). La cantidad de carga con respecto a la masa total de la composición es preferiblemente del 10 al 45 % en masa, más preferiblemente del 15 al 40 % en masa, e incluso más preferiblemente del 25 al 36 % en masa.

La carga se puede seleccionar entre una amplia variedad de materiales. Los ejemplos incluyen tiza, carbonato de calcio natural o molido, carbonato de calcio y magnesio, sílice, talco, mica, barita y negro humo. En una realización, al menos parte de la carga preferiblemente está tratada superficialmente. Por ejemplo, la carga se reviste preferiblemente con ácido esteárico para reducir la cantidad de humedad incorporada en el producto curado y reducir la sensibilidad a la humedad del producto curado. Los ejemplos incluyen carbonato de calcio y tiza recubierta con ácido esteárico. En una realización, se prefiere el uso de una carga con una alta relación de aspecto, por ejemplo, una carga escamosa cuyo espesor es pequeño en relación con el tamaño de la superficie de la escama. Las cargas escamosas son cargas con una relación de aspecto de 10 o más (tal como una cuyo espesor perpendicular a la superficie de la escama es una décima parte del área superficial mínima de la superficie de la escama). Los silicatos en capas (preferiblemente mica y talco) y el grafito son ventajosos desde el punto de vista de conferir buenas propiedades de amortiguación acústica. Se puede usar un agregado inorgánico liviano (como bolas de vidrio y bolas de cerámica) para ajustar la gravedad específica.

(Absorbente de humedad)

Para captar la humedad, una composición de la presente invención además puede incluir del 0 al 8 % en peso de una carga y preferiblemente del 1 al 6 % en peso de óxido de calcio con respecto al peso total de la composición.

(d) Agente de expansión

En una realización, la composición de la presente invención está diseñada preferiblemente para expandirse irreversiblemente (espuma) antes o durante el curado térmico. Al aumentar irreversiblemente el volumen del producto curado a través de una expansión irreversible, los espacios y grietas en las estructuras se pueden llenar completamente con el producto curado. Para este propósito, una composición de la presente invención incluye preferiblemente un agente de expansión (d).

Se puede usar cualquier agente de expansión común en la técnica. Los ejemplos incluyen agentes de expansión químicos que liberan gas cuando se descomponen y agentes de expansión físicos tales como perlas huecas expandibles. Los ejemplos de agentes de expansión químicos incluyen azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetramina, 4,4'-oxibis (hidrazida del ácido bencenosulfónico), difenilsulfona-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida y p-toluebazulfonil semicarbazida. Se prefieren especialmente las microesferas de plástico huecas expandibles basadas en copolímero de cloruro de polivinilideno o copolímero de acrilonitrilo/(met)acrilato. Hay ejemplos disponibles en Pierce & Stevens y Casco Nobel con los nombres "Dualite" (marca registrada) y "Expancel" (marca registrada).

El uso de un agente de expansión se puede determinar en función del uso previsto de la composición. Por ejemplo, un agente de expansión se añade preferiblemente dentro del rango apropiado cuando la composición se va a usar en un vehículo para hacer espuma y resistir la tensión del panel exterior durante el endurecimiento de horneado.

Los expertos en la materia pueden determinar la cantidad de agente de expansión requerida para obtener el coeficiente de expansión deseado basándose en el tipo de agente de expansión utilizado. Por ejemplo, la cantidad añadida con respecto a la masa total de la composición puede ser del 0,2 % en masa al 6 % en masa, preferiblemente del 4 % en masa o inferior.

(e) Plastificante

Una composición de la presente invención puede incluir un plastificante (e). Al incluir un plastificante, se puede mejorar la trabajabilidad de la composición y las propiedades mecánicas del producto de curado.

No hay restricciones particulares sobre la cantidad de plastificante que se usa, pero generalmente la cantidad usada en relación con la masa total de la composición es del 40 % en masa o inferior, preferiblemente del 30 % en masa o inferior, y más preferiblemente del 25 % en masa o inferior, así como del 2 % en masa o superior, y preferiblemente del 5 % en masa o superior.

Los ejemplos de plastificantes incluyen los ésteres de ftalato y aceites de hidrocarburos, como aceites naturales que son líquidos a 22 °C (incluidos los ésteres de glicerina de ácidos grasos, como los triglicéridos del aceite de colza, el aceite de soja, el aceite de nuez, el aceite de linaza, el aceite de girasol y el aceite de oliva).

Cuando se incluye un plastificante y una resina de hidrocarburos (a3) en la composición, pueden mejorarse aún más las propiedades de amortiguación acústica en el rango de temperatura de -20 °C a 40 °C.

Una composición de la presente invención puede incluir fibras reforzadas, preferiblemente fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de poliuretano o fibras de poliéster reforzadas. Estas fibras son preferiblemente fibras cortas en forma de fibras de pulpa o fibras cortadas. Estas fibras preferiblemente tienen una longitud promedio de fibra de 100 a 250 µm y un diámetro de 5 a 20 µm. En el presente documento, la longitud de fibra más larga es preferiblemente de 1000 a 2000 µm. Se prefiere especialmente el uso de fibras de vidrio, fibras de poliamida a base de fibras de aramida o fibras de poliéster. La cantidad de fibras con respecto a la masa total de la composición es preferiblemente del 0,5 al 10 % en masa.

Además del componente (a) y el sistema de vulcanización (b), una composición de la presente invención incluye preferiblemente al menos un tipo seleccionado entre una carga (c), un agente de expansión (d) y un plastificante (e), y más preferiblemente una carga (c), un agente de expansión (d) y un plastificante (e).

Lo que sigue son realizaciones preferidas de composiciones de la presente invención. La presente invención no se limita a estas realizaciones.

[Tabla 1]

Componente	Cantidad	
	(Realización)	(Realización Preferida)
(a) Componente de resina		
(a1) Caucho sólido	2,5 a 8	2,5 a 4
(a2) Resina de amortiguación acústica	1 a menos de 5	3 a 4,5
(a3) Resina de hidrocarburos	5 a 19	5 a 15
(a4) Polidieno líquido	15 a 30	15 a 20
(b1) Sistema de vulcanización		
- azufre	0,05 a 1	0,1 a 0,5
- Acelerador de vulcanización (MBTS, MBT, ZMBT, ZBEC, CBS, etc.)	0,25 a 20	0,8 a 12
- Óxido de zinc	0 a 8	0,5 a 7
(c) Carga		
- Carbonato de calcio, grafito, talco, mica, bolas cerámicas, sílice y otras cargas de ácido silícico	15 a 40	25 a 36
- Negro humo	0,1 a 3	0,3 a 2
- Carbonato de calcio recubierto	0 a 18	0 a 12
- Óxido de calcio (absorbente de humedad)	1 a 6	1,5 a 5,5
(d) Agente de expansión		
- Agente de expansión químico (que contiene agente activo)	0 a 4	0,2 a 3
- Agente de expansión físico	0 a 4	0 a 1,5
- antioxidante	0,1 a 1,0	0,2 a 0,7
(e) Plastificante	2 a 30	5 a 25
(Las cantidades se indican como porcentajes de masa en relación con la masa total de la composición)		

Las composiciones de la presente invención no se limitan a las composiciones enumeradas en la Tabla 1. Las cantidades de cada componente se pueden cambiar y se pueden incluir otros aditivos además de o en lugar de los componentes enumerados anteriormente, tales como fibras, otros aceleradores de vulcanización comunes y/o agentes de reticulación, otros antioxidantes, coactivadores, catalizadores, otros agentes de expansión, aceites, resinas, agentes antienviejecimiento, adyuvantes de reología, promotores de la adhesión, pigmentos y polímeros termoplásticos.

Una composición de la presente invención se puede preparar introduciendo y mezclando juntos los componentes en un mezclador tal como un molino de bolas, un molino, un molino de bote, un molino de tres rodillos, un mezclador rotativo o un mezclador de doble tornillo.

Una composición de la presente invención es una mezcla de una pluralidad de componentes que están en forma líquida o sólida a 22 °C, y la relación de mezcla de cada componente se puede ajustar dentro de un rango que no perjudique los efectos de la presente invención. Por lo tanto, en una realización de la presente invención, los porcentajes de cada componente se pueden ajustar para que la composición se pueda aplicar de forma manual o mecánica (por ejemplo, mediante un robot) a una temperatura inferior a 60 °C utilizando un aplicador convencional para adhesivos y selladores en la industria automotriz. Como resultado, es importante que la resina de amortiguación acústica esté en forma líquida o en pasta a 22 °C, y que el caucho sólido, la resina de amortiguación acústica, la resina de hidrocarburos y el caucho líquido se mezclen en los porcentajes deseados como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, en una realización preferida de la presente invención, la viscosidad de la composición en el rango de temperatura de 15 a 60 °C preferiblemente permite que la composición sea bombeada por una bomba (bomba rotativa, bomba de engranajes o bomba de pistón). La presente invención es ventajosa porque no requiere ninguna tecnología de extrusión particular o la preparación de un producto premoldeado.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la aplicación de una composición de la presente invención. Específicamente, la presente invención se refiere a un método para aplicar una composición de la presente invención, el método que comprende inyectar la composición en un sitio de aplicación a través de una bomba (por ejemplo, una de las bombas mencionadas anteriormente) a una temperatura de 15 a 60 °C para aplicar la composición sobre un material base lubricado, un material base no tratado o un material base limpio en forma líquida o en pasta.

Después de la aplicación, la composición de la presente invención puede establecerse térmicamente en un horno comúnmente utilizado en la industria de la construcción de automóviles o equipos para recubrimientos de pintura al

horno. La temperatura utilizada para realizar el curado térmico y, si es necesario, iniciar la formación de espuma es preferiblemente de 160 a 215 °C. Esta temperatura se mantiene preferiblemente durante 10 a 60 minutos.

Una composición de la presente invención se puede usar no solo en aplicaciones de bombas, sino también como un producto moldeado cocido al horno en una tienda de accesorios (equipamiento) o un producto adaptado en el mercado de accesorios (mercado de reparación).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un producto curado (producto termoestable) obtenido curando una composición de la presente invención. Un producto curado de la presente invención tiene excelentes propiedades de amortiguación (propiedades de amortiguación acústica) y durabilidad frente a impactos a baja temperatura.

En la presente realización, la temperatura de transición vítrea del producto curado es preferiblemente de -30 °C a 40 °C y más preferiblemente de -20 °C a 40 °C. Cuando la temperatura de transición vítrea está dentro de este rango, se pueden obtener buenas propiedades de amortiguación (comportamiento de amortiguación acústica) dentro de un rango de temperaturas que incluye regiones de baja temperatura. La temperatura de transición vítrea de un producto curado se puede definir como la temperatura con el mayor factor de pérdida ($\tan\delta$).

En la presente realización, el valor mínimo para el factor de pérdida ($\tan\delta$; frecuencia de medición: 50 Hz) del producto curado en el rango de temperatura de -20 °C a 40 °C es de 0,2 o superior. En una realización preferida, el factor de pérdida ($\tan\delta$) del producto curado a -20 °C es preferiblemente de 0,5 o superior y más preferiblemente de 0,9 o superior. El factor de pérdida ($\tan\delta$) del producto curado en regiones de baja temperatura (-20 °C a 0 °C) es preferiblemente de 0,5 o superior. Cuando el valor del factor de pérdida ($\tan\delta$) está dentro de este rango, se pueden obtener buenas propiedades de amortiguación acústica en un amplio rango de temperaturas, incluidas las regiones de baja temperatura.

En una realización preferida, el módulo de almacenamiento (E' ; frecuencia de medición: 20 Hz) del producto curado a -20 °C es preferiblemente de 1000 MPa o inferior, más preferiblemente de 500 MPa o inferior, y aún más preferiblemente de 100 MPa o inferior. Cuando el módulo de almacenamiento (E') está dentro de este rango, se puede lograr una excelente durabilidad frente a impactos en entornos de baja temperatura.

En la presente memoria descriptiva, el módulo de almacenamiento (E') y el factor de pérdida ($\tan\delta$) del producto curado se miden de la siguiente manera usando análisis mecánico dinámico (AMD) de acuerdo con la norma JIS K 6394.

Muestra de medición: Producto curado (curado a 170 °C durante 20 minutos)
Instrumento de medición: Dispositivo conforme a la norma JIS K 6394 (como DMS 6100 de SII (Seiko Instruments))
Modo de medición: Compresión
Temperatura de medición: -20 °C a 80 °C
Velocidad de aumento de temperatura: 2 °C/min
Frecuencia de medición: 0,1 a 100 Hz
Frecuencia para medir el factor de pérdida ($\tan\delta$) y temperatura de transición vítrea: 50 Hz
Frecuencia para medir el módulo de almacenamiento (E'): 20 Hz

Se puede preparar un producto curado de la presente invención calentando una composición de la presente invención durante 10 a 60 minutos en un rango de temperatura de 160 a 215 °C. En el presente documento, la composición puede aplicarse directamente al sitio de uso y curarse o cocerse para formar un producto adaptado. Esto se puede moldear utilizando cualquier método común en la técnica, como el moldeo por inyección.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a usos para una composición o producto curado de la presente invención. Una composición de la presente invención se puede usar ventajosamente como una subcapa o adhesivo/sellador en componentes estructurales (puertas, capós del compartimento del motor, tapas de camiones, techos, frontales y chasis), en el compartimento de pasajeros de vehículos (automóviles y autobuses), y en la fabricación de vagones de ferrocarril. Una composición de la presente invención también se puede usar ventajosamente en la construcción de maquinaria para amortiguar las vibraciones acústicas generadas por motores, engranajes y bombas (por ejemplo, vibraciones generadas por maquinaria rotativa). Por lo tanto, la presente invención se refiere a usos para una composición de la presente invención como material de amortiguación acústica y recubrimiento inferior en la construcción de vehículos y maquinaria.

Además de las propiedades de amortiguación, un producto curado de la presente invención también tiene una excelente durabilidad frente a impactos a bajas temperaturas. Por lo tanto, una composición de la presente invención se puede usar de manera especialmente ventajosa como material de amortiguación acústica y recubrimiento inferior en componentes estructurales en la construcción de vehículos (puertas, techos, capós, etc.) que requieren durabilidad frente a impactos cuando se usan en entornos de baja temperatura.

Ejemplos

La siguiente es una explicación más detallada de la presente invención con referencia a ejemplos. La presente invención no se limita a estos ejemplos.

Los componentes se mezclaron entre sí en los porcentajes mostrados en la Tabla 2 para obtener las composiciones en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 7. El Ejemplo comparativo 8 es un material de masilla genérico (Teroson RB440 de Henkel Japan, Ltd.). Estas composiciones se curaron térmicamente para obtener productos curados, y la viscoelasticidad dinámica y la durabilidad frente a impactos a baja temperatura de cada producto curado se evaluaron de la siguiente manera.

Evaluación de la viscoelasticidad dinámica

Los siguientes métodos se utilizaron para medir la tangente de pérdida ($\tan\delta$) y el módulo de almacenamiento (E') de los productos curados.

1. Se aplicó una composición de prueba con un espesor de 4 a 8 mm en una placa de acero con un diámetro de 50 a 60 mm y se curó durante 20 minutos a 170 °C.

2. La muestra de ensayo curada se moldeó en un molde redondo con un diámetro de 7 a 10 mm y un espesor de 4 a 8 mm.

3. La tangente de pérdida ($\tan\delta$) y el módulo de almacenamiento (E') de la muestra de prueba moldeada se midieron a las diferentes frecuencias de medición en las siguientes condiciones.

(Condiciones de medición)

Instrumento de medición: DMS 6100 de SII (Seiko Instruments)

Modo de medición: Compresión

Temperatura de medición: -20 °C a 80 °C

Velocidad de aumento de temperatura: 2 °C/min

Frecuencias de medición: 0,1, 1,0, 10, 20, 50, 100 Hz

La Fig. 2 muestra los resultados de medición de $\tan\delta$ para cada composición a una frecuencia de medición de 50 Hz y la Fig. 3 muestra los resultados de medición del módulo de almacenamiento (E') para cada composición a una frecuencia de medición de 20 Hz.

Evaluación de la durabilidad frente a impactos a bajas temperaturas

(1) Prueba de durabilidad frente a impactos a baja temperatura

La prueba de resistencia a impactos se resume en la Fig. 1. La Fig. 1A es una vista general del dispositivo de medición, la Fig. 1B es una vista superior, la Fig. 1C es una vista frontal, y la Fig. 1D es una vista lateral. En el dispositivo de medición que se muestra en la Fig. 1, una placa de acero para una prueba de tracción transversal (a) está soportada por un bloque inferior (g). Se aplicó la carga de impacto de la caída libre de un peso (c) a una placa (b) a través de una varilla de empuje (d) y un bloque superior (e), y actuó como tensión que separa la placa de acero para la prueba de tracción transversal (a) y la otra placa (b).

(Muestra de prueba)

La composición a evaluar se aplicó entre la placa (a) y la placa (b) (placas de acero SPCC) colocadas una encima de la otra en forma de cruz, y se curó durante 20 minutos a 170 °C para obtener una muestra de prueba de tensión cruzada. El espesor del producto curado (h) fue de aproximadamente 3 mm.

(Método de prueba)

1. La muestra de prueba de tensión cruzada se colocó durante 30 minutos o más en un tanque de baja temperatura a -30 °C.

2. El tanque de baja temperatura se abrió y la muestra de prueba de tensión cruzada se colocó rápidamente en un instrumento de prueba.

3. La puerta del tanque de baja temperatura se cerró y la muestra de prueba se dejó reposar durante 5 minutos.

4. Se dejó caer un peso predeterminado cinco veces desde una distancia de 20 mm y se observó la extensión del agrietamiento en el adhesivo.

La distancia de caída de 20 mm está destinada a simular la carga de impacto cuando una puerta se cierra a la

fuerza mientras la composición se usa como material de masilla automotriz (suponiendo una respuesta de desplazamiento a la carga de impacto cuando la puerta se cierra por la fuerza en forma de una onda sinusoidal (20 Hz) y el desplazamiento (alargamiento) de los materiales de masilla actuales, que es de 5 mm).

- 5 El peso requerido para lograr un desplazamiento equivalente a los materiales de masilla genéricos (Ejemplo comparativo 8) como indicador de la carga de impacto cuando una puerta se cierra por la fuerza fue de aproximadamente 1,3 kg.

(Resultados de la medición)

- 10 El peso que cayó libremente desde 20 mm a una temperatura de medición de -30 °C se cambió sucesivamente de 0,3 kg a 3,0 kg. Una muestra falló la prueba (×) cuando la capa adhesiva se destruyó o se desprendió, y una muestra pasó la prueba (○) cuando la capa adhesiva no se destruyó o desprendió. Los resultados de la evaluación de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 8 se muestran en la Tabla 2.

- 15 (2) Prueba sobre una puerta de automóvil real

- Las composiciones en el Ejemplo 4 y el Ejemplo comparativo 1 se usaron como material de masilla en una prueba en la que la puerta de un automóvil real se abrió y cerró por la fuerza.

- 20 Cuando la prueba de apertura y cierre por la fuerza de la puerta se realizó a -30 °C, la composición curada en el Ejemplo comparativo 1 se destruyó cuando la puerta se abrió y cerró una vez. Cuando la puerta se abrió y se cerró usando la composición del Ejemplo 4, no hubo desprendimiento y se comprobó que la resistencia a impactos a baja temperatura en una puerta real era buena.

- 25 Estos resultados sugieren que si bien el Ejemplo comparativo 8 (material de masilla de uso general) tiene durabilidad frente a impactos a baja temperatura (Tabla 2), el valor de tanδ en todo el rango de temperatura era inferior a 0,5 (Fig. 2) sugiriendo propiedades de baja amortiguación (propiedades de amortiguación acústica). Además, las composiciones del Ejemplo comparativo 1 a 7 tenían una baja durabilidad frente a impactos a baja temperatura (Tabla 2), especialmente la durabilidad frente a impactos con respecto a un impacto correspondiente a una puerta que se abría y cerraba por la fuerza (1,3 kg en la Tabla 2). Sin embargo, las composiciones de los Ejemplos 1 a 4 tuvieron una excelente durabilidad frente a impactos a bajas temperaturas, especialmente la durabilidad frente a impactos con respecto a un impacto que excede la carga de impacto en una puerta que se abre y cierra por la fuerza (1,3 kg en la Tabla 2). Además, se suprimieron los aumentos en el módulo de almacenamiento en el rango de baja temperatura (Fig. 3) y la flexibilidad fue alta en comparación con la de los ejemplos comparativos. Además, el valor de tanδ permaneció igual o superior a 0,5 incluso en el rango de baja temperatura (-20 °C), lo que sugiere propiedades de amortiguación superiores (propiedades de amortiguación acústica) en rangos de temperatura que se encuentran comúnmente en regiones de baja temperatura.

- 40 [Tabla 2]

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
(a1) Caucho sólido: Alto cis-1,4-polibutadieno (Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ (100 °C))	2,8	3,2	2,8	3,2
(a2) Polímero de amortiguación acústica: Copolímero aleatorio de poliestireno/polibutadieno (Tg- 6 °C, contenido de estireno 40 % en peso, PM 10.000 g/mol)	4,8	4,8	4,8	4
(a3) Resina de hidrocarburo: Resina de hidrocarburo aromático (punto de ablandamiento 90 °C)	10	10	10	10
(a4) Polidieno líquido: Alto cis-1,4-polibutadieno líquido (PM = 3000 g/mol)	20	20	20	20
Plastificante: DINP (ftalato de diisononilo)	15	15	15	15
Polvo de azufre	0,4	0,4	0,2	0,2
Adyuvante de vulcanización: ZBEC (dibencilditiocarbamato de zinc)	9	9	9	4
Agente de expansión químico: OBSH (4,4'-oxi (bencenosulfonhidrazida) *1 ADCA (azodicarbonamida) *2	0,6 (*2)	0,6 (*1)	0,6 (*1)	0,2 (*1)
Polvo de óxido de zinc	1,1	1,1	1,1	2
Antioxidante: Poli (diciclopentadieno-co-p-cresol)	0,6	0,6	0,6	0,6
Polvo de óxido de calcio	2	2	2	2
Negro humo	0,2	0,2	0,2	0,2
Polvo de carbonato de calcio/carga a base de ácido silícico (carga a base de ácido silícico: aprox. 12 %)	29,7	28,8	29,9	34,4

ES 2 780 203 T3

(continuación)

Componente		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Otro		3,6	4,1	3,6	4,2
Resistencia frente a impactos a baja temperatura	0,3 kg	○	○	○	○
	0,5 kg	○	○	○	○
	0,8 kg	○	○	○	○
	1,0 kg	○	○	○	○
	1,3 kg	○	○	○	○
	1,8 kg	○	○	○	○
	3,0 kg	○	○	○	○
Prueba real de la puerta del automóvil (-30 °C, 60 G)		Sin datos			○
En la tabla, las cantidades para cada componente se indican como porcentajes de masa con respecto a la masa total de la composición.					
Prueba de la puerta de un coche real: la puerta real del automóvil se abrió y cerró por la fuerza.					

Componente		Ej. C. 1	Ej. C. 2	Ej. C. 3	Ej. C. 4
(a1) Caucho sólido: Alto cis-1,4-polibutadieno (Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ (100 °C))		1,6	3,2	1,6	1,6
(a2) Polímero de amortiguación acústica: Copolímero aleatorio de poliestireno/polibutadieno (Tg- 6 °C, contenido de estireno 40 % en peso, PM 10.000 g/mol)		5	5	5	10
(a3) Resina de hidrocarburo: Resina de hidrocarburo aromático (punto de ablandamiento 90 °C)		19	19	10	10
(a4) Polidieno líquido: Alto cis-1,4-polibutadieno líquido (PM = 3000 g/mol)		6	6	20	20
Plastificante: DINP (ftalato de diisononilo)		24	24	15	15
Polvo de azufre		0,4	0,4	0,4	0,4
Adyuvante de vulcanización: ZBEC (dibencilditiocarbamato de zinc)		9	9	9	9
Agente de expansión químico: OBSH (4,4'-oxi (bencenosulfonhidrazida) * ¹ ADCA (Azodicarbonamida) * ²		0,6 (*2)	0,6 (*2)	0,6 (*2)	0,6 (*2)
Polvo de óxido de zinc		1,1	1,1	1,1	1,1
Antioxidante: Poli (diciclopentadieno-co-p-cresol)		0,2	0,2	0,2 0,6	0,2 0,6
Polvo de óxido de calcio		2	2	2	2
Negro humo		0,2	0,2	0,2	0,2
Polvo de carbonato de calcio/carga a base de ácido silícico (carga a base de ácido silícico: aprox. 12 %)		29	25,4	32,4	27,4
Otro		2,1	4,1	2,1	2,1
Resistencia frente a impactos a baja temperatura	0,3 kg	x	o	o	o
	0,5 kg	x	x	o	x
	0,8 kg	x	x	x	x
	1,0 kg	x	x	x	x
	1,3 kg	x	x	x	x
	1,8 kg	x	x	x	x
	3,0 kg	x	x	x	x
Prueba real de la puerta del automóvil (-30 °C, 60 G)		x	Sin datos		
En la tabla, las cantidades para cada componente se indican como porcentajes de masa con respecto a la masa total de la composición. Prueba de la puerta de un coche real: la puerta real del automóvil se abrió y cerró por la fuerza.					
Prueba de la puerta de un coche real: la puerta real del automóvil se abrió y cerró por la fuerza.					

Componente		Ej. C. 5	Ej. C. 6	Ej. C. 7	Ej. C. 8
(a1) Caucho sólido: Alto cis-1,4-polibutadieno (Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ (100 °C))		1,6	2	2,4	Material de masilla de uso general
(a2) Polímero de amortiguación acústica: Copolímero aleatorio de poliestireno/polibutadieno (Tg- 6 °C, contenido de estireno 40 % en peso, PM 10.000 g/mol)		5	5	5	
(a3) Resina de hidrocarburo: Resina de hidrocarburo aromático (punto de ablandamiento 90 °C)		19	10	10	
(a4) Polidieno líquido: Alto cis-1,4-polibutadieno líquido (PM = 3000 g/mol)		20	20	20	
Plastificante: DINP (ftalato de diisononilo)		24	15	15	
Polvo de azufre		0,4	0,4	0,4	
Adyuvante de vulcanización: ZBEC (dibencilditiocarbamato de zinc)		9	9	9	
Agente de expansión químico: OBSH (4,4'-oxi (bencenosulfonhidrazida) * ¹ ADCA (azodicarbonamida) * ²		0,6 (* ²)	0,6 (* ²)	0,6 (* ²)	
Polvo de óxido de zinc		1,1	1,1	1,1	
Antioxidante: Poli (díciclopentadieno-co-p-cresol)		0,6	0,6	0,6	
Polvo de óxido de calcio		2	2	2	
Negro humo		0,2	0,2	0,2	
Polvo de carbonato de calcio/carga a base de ácido silícico (carga a base de ácido silícico: aprox. 12 %)		14,4	31,5	30,6	
Otro		2,1	2,6	3,1	
Resistencia frente a impactos a baja temperatura	0,3 kg	o	o	o	o
	0,5 kg	x	o	o	o
	0,8 kg	x	o	o	o
	1,0 kg	x	x	x	o
	1,3 kg	x	x	x	o
	1,8 kg	x	x	x	o
	3,0 kg	x	x	x	o
Prueba real de la puerta del automóvil (-30 °C, 60 G)		Sin datos			o

En la tabla, las cantidades para cada componente se indican como porcentajes de masa con respecto a la masa total de la composición.

- 5 Prueba de la puerta de un coche real: la puerta real del automóvil se abrió y cerró por la fuerza.

Aplicabilidad industrial

- 10 La presente invención se puede usar en cualquier campo industrial que requiera un material con propiedades de amortiguación y resistencia a impactos a baja temperatura. En particular, una composición de la presente invención se puede usar ventajosamente en la industria de la construcción de vehículos y la industria de la construcción de maquinaria.

Clave de los dibujos

- 15 a: placa de acero SPCC para la prueba de tracción transversal
b: placa de acero SPCC para la prueba de tracción transversal
c: peso
d: varilla de empuje
20 e: bloque superior
f: espaciador
g: bloque inferior
h: producto curado

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable térmicamente, que comprende:

5 como componente (a):

- (a1) un caucho sólido en una cantidad del 2,5 % en masa o superior,
- (a2) un polímero que contiene dobles enlaces olefínicos que es líquido o pastoso a 22 °C en una cantidad inferior al 5 % en masa,
- 10 (a3) una resina de hidrocarburos en una cantidad, en total con dicho componente (a2), del 5 % en masa o superior y del 20 % en masa o inferior, y
- (a4) un polidieno líquido en una cantidad del 15 % en masa o superior,

15 basado en la masa total de la composición; y
como sistema de vulcanización (b):
al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los siguientes (b1) a (b3):

- (b1) azufre y uno o más aceleradores,
- (b2) sistema de vulcanización peroxídico o sistema de vulcanización disulfídico,
- 20 (b3) quinonas, quinonas dioximas o dinitrosobenceno.

25 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos que es líquido o pastoso a 22 °C (a2) es un homopolímero o copolímero de un dieno y/o una olefina sustituida aromática, y tiene una temperatura de transición vítrea de -30 °C a 15 °C.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos que es líquido o pastoso a 22 °C (a2) tiene un contenido de estireno del 10 % en masa o superior y del 60 % en masa o inferior.

30 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos que es líquido o pastoso a 22 °C (a2) tiene un peso molecular promedio en masa de 1000 o superior y 50.000 o inferior.

35 5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero que contiene dobles enlaces olefínicos que es líquido o pastoso a 22 °C (a2) comprende una fracción de dieno, y en donde la fracción de vinilo en la fracción de dieno es el 20 % en moles o superior y el 98 % en moles o inferior.

40 6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, como sistema de vulcanización (b):

- del 0,05 % en masa o superior y del 6,5 % en masa o inferior de azufre; y
- del 0,25 % en masa o superior y del 20 % en masa o inferior de los aceleradores de vulcanización, basado en la masa total de la composición.

45 7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además del 10 % en masa o superior y del 45 % en masa o inferior de carga (c), basado en la masa total de la composición

50 8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además del 0,2 % en masa o superior y del 6 % en masa o inferior de un agente de expansión (d), basado en la masa total de la composición.

9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además del 2 % en masa o superior y del 40 % en masa o inferior de un plastificante (e), basado en la masa total de la composición.

55 10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que exhibe una viscosidad capaz de bombearse con una bomba a una temperatura en el rango de 15 a 60 °C.

60 11. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que después del curado, el factor de pérdida $\tan \delta$ (50 Hz) medido por un método de AMD es de 0,5 o superior a una temperatura en el rango de -20 a 0 °C.

12. Una composición curable térmicamente que es una composición bombeable a una temperatura en el rango de 15 a 60 °C, que comprende:

65 como componente (a):

- (a1) un caucho sólido en una cantidad del 2,5 % en masa o superior,
(a2) un polímero que contiene dobles enlaces olefínicos que es líquido o pastoso a 22 °C en una cantidad inferior al 5 % en masa,
(a3) una resina de hidrocarburos en una cantidad, en total con dicho componente (a2), del 5 % en masa o superior y del 20 % en masa o inferior, y
(a4) un polidieno líquido en una cantidad del 15 % en masa o superior,

basado en la masa total de la composición; y
como sistema de vulcanización (b):

al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los siguientes (b1) a (b3):

- (b1) azufre y uno o más aceleradores,
(b2) sistema de vulcanización de peróxido o sistema de vulcanización de disulfuro,
(b3) quinonas, quinonas dioximas o dinitrosobenceno;

en donde después del curado, el factor de pérdida $\tan\delta$ (50 Hz) medido por un método AMD es de 0,5 o superior a una temperatura en el rango de -20 a 0 °C.

13. Uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como material acústicamente atenuador en la industria de la construcción de automóviles o equipos.

14. Un proceso para aplicar la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la composición se inyecta mediante una bomba hasta el punto de aplicación a una temperatura en el rango de 15 a 60 °C, y se recubre en estado líquido o pastoso sobre un sustrato.

Figura 1

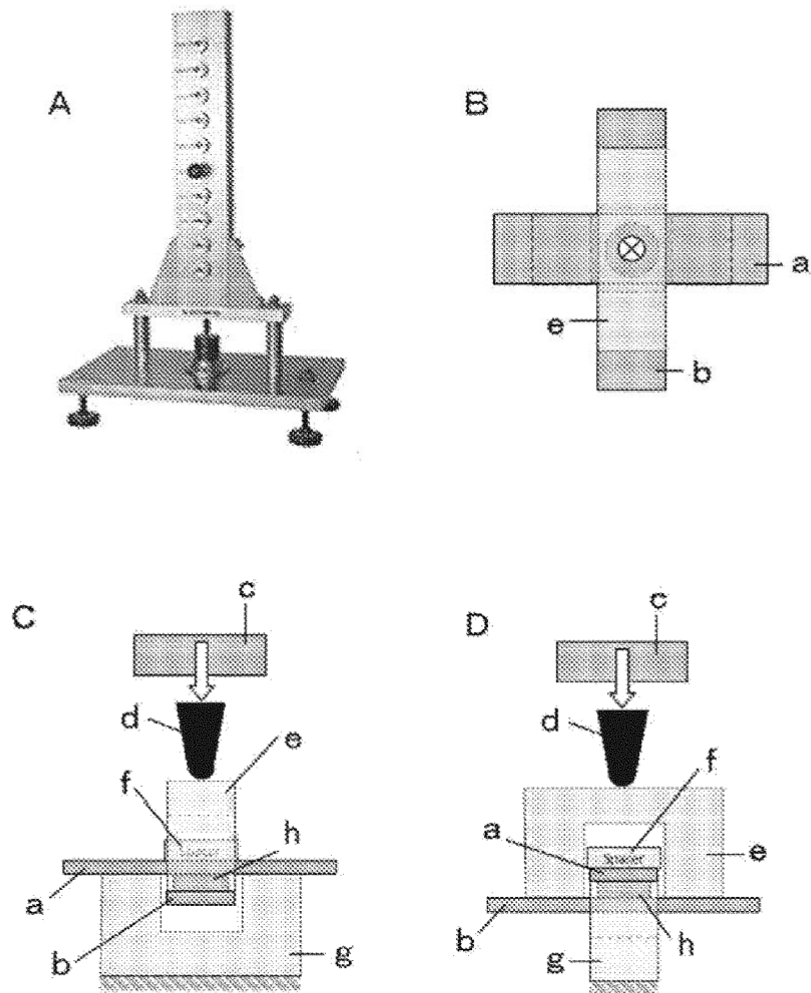


Figura 2

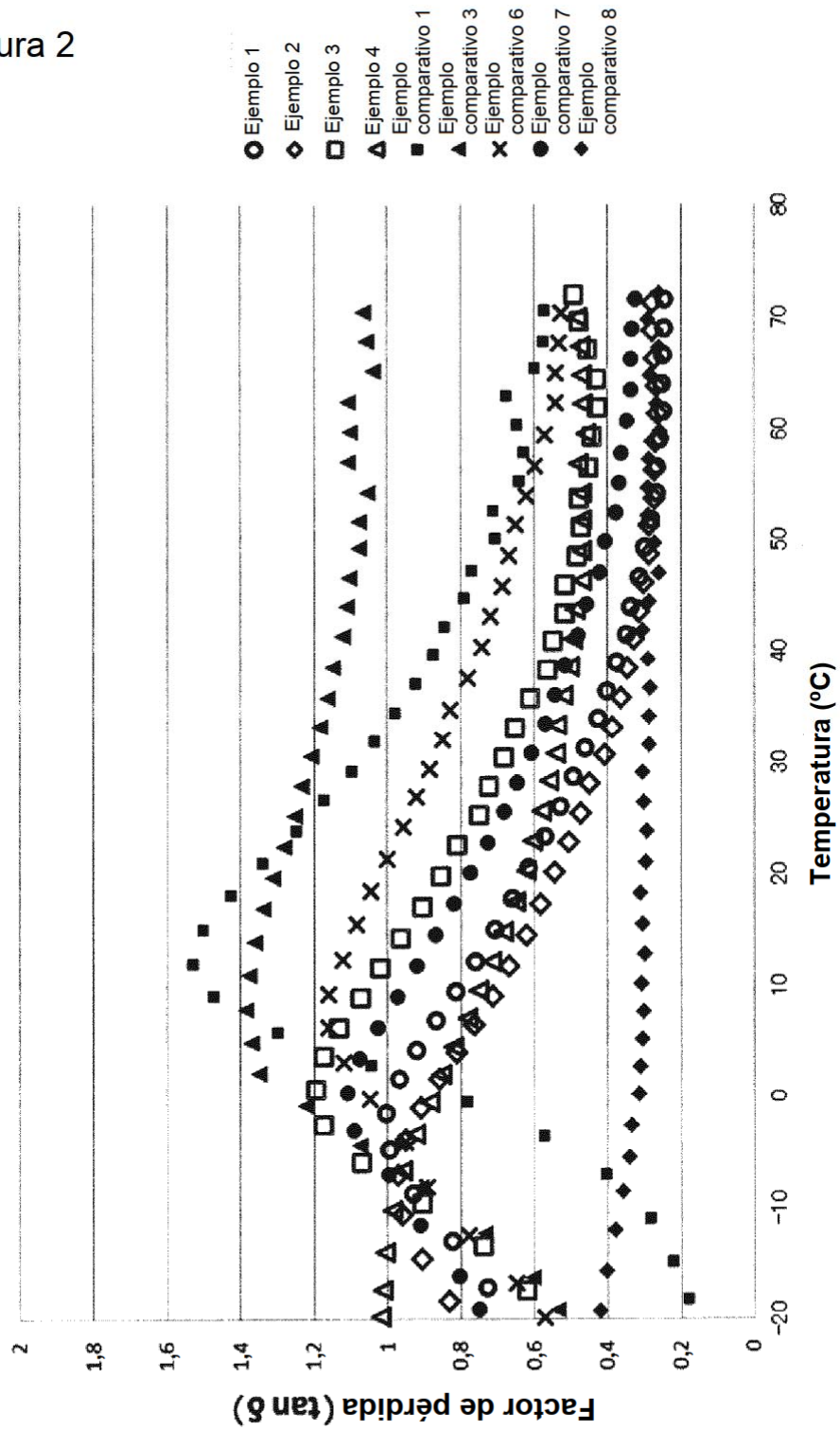


Figura 3

