



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 373**

51 Int. Cl.:
C08K 5/33 (2006.01)
C09J 109/00 (2006.01)
B60R 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01985852 .1**
86 Fecha de presentación : **07.12.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1343839**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2003**

54 Título: **Composiciones de caucho con un comportamiento al flujo de tipo plastisol.**

30 Prioridad: **16.12.2000 DE 100 62 860**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **Henkel KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Sauer, Ralf;**
Zahn, Thomas;
Born, Peter y
Butt, Angelika

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 300 373 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).

ES 2 300 373 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones de caucho con un comportamiento al flujo de tipo plastisol.

5 La invención se refiere a composiciones termoendurecibles de un solo componente a base de cauchos líquidos, que tienen un comportamiento a la fluencia de tipo plastisol, a su empleo en la obra en fábrica de automóviles así como a un procedimiento para el sellado, para el pegado o para el forrado interior de componentes en la obra en fábrica de vehículos automóviles.

10 El pegado o bien el sellado de piezas de chapa en la construcción de vehículos automóviles, especialmente en las carrocerías de los automóviles, se lleva a cabo frecuentemente sobre piezas de chapa en bruto. El endurecimiento de los pegamentos/productos de sellado, empleados en este caso, se lleva a cabo ulteriormente en los hornos para el secado del laqueado. Las piezas pegadas o bien selladas recorren, previamente, etapas de limpieza, de fosfatado y de aplicación de la primera capa por inmersión. Los pegamentos o bien los agentes de sellado pueden ser arrastrados
15 fuera de las juntas de unión por los agentes de tratamiento empleados en estas etapas. Con el fin de respetar estos requisitos, se han dado a conocer diversas formas de proceder, por ejemplo un endurecimiento previo térmico/por inducción de los pegamentos/productos de sellado pastosos, de baja viscosidad, el empleo de pegamentos en forma de composiciones que contienen disolventes o de termofusibles, en forma de productos con dos componentes o incluso en forma de cuerpos moldeados, que se aplican, por regla general, a mano y que tienen una pegajosidad propia en el
20 momento de la aplicación. Estos cuerpos moldeados pueden presentarse en este caso en forma de banda o de cordón redondo o como piezas estampadas o como perfiles con cualquier tipo de sección transversal.

Los pegamentos/productos de sellado pastosos, de baja viscosidad, pueden emplearse de una manera especialmente sencilla mediante aplicaciones por inyección o bien mediante aplicaciones por pulverización o mediante aplicaciones
25 por puntos o incluso mediante extrusiones, por lo tanto los productos de este tipo, especialmente a base de plastisoles se emplean de una manera muy frecuente también en la obra en fábrica.

Por plastisoles se entenderán, en general, las dispersiones de materiales sintéticos orgánicos en plastificantes, que se gelifiquen cuando se produzca un calentamiento a temperatura elevada y que se endurezcan por enfriamiento.
30 Los plastisoles empleados aún en la actualidad en la práctica contienen de una manera muy preponderante cloruro de polivinilo (PVC) en forma de polvo, que está dispersado en un plastificante líquido y que forma una pasta. Tales plastisoles de cloruro de polivinilo encuentran aplicación para las finalidades más diversas. Entre otras cosas se emplean como masas de sellado, por ejemplo para el sellado en costura en el caso de los recipientes metálicos o como pegamento de costura con rebordeado en la industria del metal, como recubrimientos protectores contra la
35 corrosión para metales (por ejemplo como protección para los fondos de los vehículos automóviles), para la impregnación y el recubrimiento de sustratos constituidos por materiales textiles (por ejemplo como recubrimiento para el lado posterior de las alfombras), como aislamiento para cables, etc.. De igual modo, se conocen plastisoles a base de copolímeros de metacrilato (PMMA) en forma de polvo o a base de copolímeros de estireno. Tales plastisoles, especialmente aquellos a base de PVC o de PMMA se emplean, también, en la obra en fábrica para la construcción de
40 automóviles, en un gran número de masas. Para el forrado interior de estructuras rigidificantes tales como caperuzas para motores, portones para portamaletas, puertas, construcciones de techo así como para el pegado de costura con rebordeado y para el sellado de costuras en procedimientos de unión de otro tipo. En el caso del empleo de los plastisoles para estas finalidades de aplicación son ventajosos sus comportamientos favorables de fluencia, especialmente a la temperatura ambiente. Con el fin de garantizar su estabilidad en el lavador en las diversas etapas de limpieza, de
45 fosfatado y de aplicación de la primera capa por inmersión, durante la fabricación de las carrocerías de los vehículos automóviles, se gelifican estas composiciones de plastisol frecuentemente en una gelificación previa hasta que su viscosidad sea suficientemente elevada como para garantizar esta estabilidad en el lavador y una resistencia inicial de los componentes.

50 Además de las ventajas, que se han citado precedentemente, las composiciones de plastisol tienen una serie de graves inconvenientes, de este modo presenta grandes fallos su estabilidad frente al envejecimiento de tal manera que se producen pérdidas de calidad debidas a la corrosión y pérdidas de adherencia, relacionadas con la anterior. De manera especial se ha observado que los plastisoles empleados en la obra en fábrica pueden tener tendencia a la absorción de humedad. En los componentes, que únicamente han sido sometidos a una gelificación previa y, a
55 continuación, deben ser almacenados provisionalmente durante un tiempo prolongado o tienen que ser transportados a puntos de producción alejados, esto último es especialmente grave. De igual modo éstos presentan ciertos fallos en cuanto a su estabilidad frente al envejecimiento según el ensayo alternativo VDA y según el ensayo de niebla salina según la norma 50021. De igual modo requiere ser mejorada la estabilidad al almacenamiento de las composiciones de plastisol de este tipo puesto que, ocasionalmente, tienen tendencia a la separación entre la fase dispersa y la fase
60 líquida. Además tienen tendencia a la "coagulación", es decir que, tras un almacenamiento prolongado, el material adquiere probablemente debido a procesos de aglomeración, una viscosidad tan elevada, que tiene que someterse en primer lugar a un elevado cizallamiento como paso previo a la aplicación, con el fin de transformarlo nuevamente hasta un estado pulverizable, de baja viscosidad. De igual modo, las composiciones de plastisol son muy sensibles en lo que se refiere a su temperatura máxima de almacenamiento, en cualquier caso tienen que almacenarse por debajo de 40°C
65 puesto que, en otro caso, se produce ya una gelificación parcial del plastisol. Así mismo, los plastisoles endurecidos tienen también un carácter termoplástico, es decir que está fuertemente limitada su resistencia a temperaturas elevadas de tal manera que no pueden ser empleados para pegados estructurales.

ES 2 300 373 T3

Como pegamentos o masas para juntas y masas de sellado, alternativas, se han propuesto, por lo tanto, recientemente composiciones reforzadas a base de mezclas de caucho vulcanizables. La publicación EP-B-97394 describe una mezcla de pegamento a base de un caucho líquido de polibutadieno, de azufre en estado de polvo, de aceleradores orgánicos y, en caso dado, de caucho sólido. La publicación de B.D. Ludbrook, Int. J. Adhesion and Adhesives Vol. 4, No.4, páginas 148-150 indica que tales pegamentos, basados en polibutadienos líquidos, pueden alcanzar mediante la elección correspondiente, de la cantidad de azufre y de aceleradores, valores de resistencia que son equivalentes a los de los pegamentos epoxi flexibilizados. Mientras que estas formulaciones tienen buenas propiedades de endurecimiento y una buena estabilidad frente al envejecimiento y muestran, también, una adherencia aprovechable, en cierta medida, sobre chapa de acero engrasada, normal, es insatisfactoria su aptitud a la aplicación para diversas chapas de acero cincadas, además es muy pequeña la dilatación a la rotura de estos pegamentos de caucho de elevada resistencia. Éstos no pueden ser aplicados por pulverización y tienen que ser extruidos a temperatura elevada.

Para mejorar la adherencia, la publicación DE-C-3834818 propone el empleo de polibutadieno terminado en OH para el caucho líquido. Según la publicación EP-B-441244 pueden emplearse a título de polímero de caucho funcional, además de los homopolímeros o de los copolímeros hidroxifuncionales, también aquellos grupos tiol, amino, amido, carboxilo, epoxi, isocianato, anhídrido o acetoxi, presentando sin embargo la mezcla de pegamento endurecida una dilatación a la rotura que no sobrepasa el 15%.

Según la publicación EP-B-309903 o bien según la publicación DE-C-4027064 pueden aportarse a las mezclas de pegamento, a base de cauchos líquidos, compuestos epoxi polifuncionales para mejorar la adherencia o bien para mejorar la resistencia al cizallamiento por tracción. Independientemente de que no es deseable por motivos de higiene en el trabajo el empleo de composiciones de pegamento que contengan resinas epóxido de bajo peso molecular, las composiciones de pegamento, que han sido descritas en las dos publicaciones citadas en último lugar, no son adecuada como pegamentos estructurales puesto que únicamente alcanzan un nivel de resistencia muy bajo de 3 MPa como máximo.

Los pegamentos estructurales termoendurecibles, con un solo componente, descritos en la publicación WO 96/23040, a base de cauchos líquidos, que pueden contener en caso dado en proporción grupos funcionales, cauchos sólidos, polvos polímeros termoplásticos y azufre así como aceleradores de la vulcanización, que son adecuados para el pegado de piezas metálicas. Pueden conseguirse resistencias al cizallamiento por tracción por encima de los 15 MPa, al mismo tiempo que una elevada dilatación a la rotura mayor que el 15%. Estos pegamentos están esencialmente exentos de resinas epóxido de bajo peso molecular y son especialmente adecuados para el empleo en la obra en fábrica en la industria del automóvil.

Se conocen por la publicación WO 99/03946 masas termoendurecibles, bombeables en caliente, a base de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) que contienen, al menos, un copolímero sólido de EVA con un punto de reblandecimiento situado por encima de los 50°C, medido según el método del anillo y de la bola según la norma ASTM D 28, al menos un plastificante reactivo, líquido, con dobles enlaces olefínicamente insaturados y, al menos, un agente reticulante de tipo peróxido. De acuerdo con las indicaciones de esta publicación, estas composiciones son adecuadas como agentes de sellado para costuras finas y groseras en la construcción de vehículos automóviles. Cuando se utilizan agentes propulsores, éstos pueden emplearse también como pegamentos para el forrado interior. Los campos preferentes de aplicación son en la obra en fábrica para el acabado de automóviles.

Las composiciones de caucho del estado de la técnica, precedentemente citado, son ciertamente adecuadas en general de una manera muy buena para su empleo en la obra en fábrica para el acabado de automóviles, presentando también propiedades excelentes en lo que se refiere a su estabilidad en el lavador, a su estabilidad frente al envejecimiento y a las propiedades industriales exigidas. Un inconveniente esencial de estas masas de caucho consiste, sin embargo, en que su viscosidad es muy elevada de tal manera que éstas pueden ser aplicadas, por regla general, sólo en estado bombeable en caliente. Éstas no pueden ser aplicadas con los procedimientos tradicionales de inyección tales como, por ejemplo, los procedimientos con inyección directa (airless). A la vista de este estado de la técnica, los inventores se han planteado la tarea de proporcionar composiciones de caucho termoendurecibles que presenten las propiedades convenientes de elaboración y de fluencia de los plastisoles clásicos, en ausencia de sus inconvenientes, que han sido citados precedentemente.

La publicación JP-A-57 185 367 en forma de resumen de la publicación Derwent Publications Ltd., XP-002197276, AN-1982/10600J, describe una composición de pegamento, que contiene a) un caucho diénico líquido con un peso molecular comprendido entre 6.000 y 100.000, b) un caucho diénico cristalino con un peso molecular comprendido entre 60.000 y 400.000 y c) un agente de vulcanización, constituido por azufre, por peróxidos o por quinondioxima.

La publicación US-A-3 629 173 divulga un caucho de poliisopreno líquido, despolimerizado, que encuentra aplicación como material para juntas. Como agente de vulcanización sirve una combinación constituida por p-quinondioxima, dióxido de plomo y un ácido alifático, monovalente, saturado, con 4 hasta 12 átomos de carbono, en caso dado con una adición de azufre.

Así pues, la presente invención se refiere a una composición reactiva, termoendurecible a base de elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanización, caracterizada porque contiene

ES 2 300 373 T3

a) al menos un cis-1,4-poliisopreno líquido con un peso molecular comprendido entre 20.000 y 70.000, de manera preferente comprendido entre 20.000 y 50.000,

b) un sistema de vulcanización constituido por azufre, por aceleradores y por quinonoximas,

5 y porque está exenta de cauchos sólidos.

Otro objeto de la presente invención consiste en el empleo de estas composiciones reactivas, termoendurecibles, como pegamento, material para juntas, masa de sellado o como masa de recubrimiento, con un solo componente o con dos componentes, en la construcción de automóviles.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el sellado de costuras groseras y/o de costuras finas en la obra en fábrica de vehículos automóviles o en un procedimiento para el forrado interior o el pegado de componentes en la obra en fábrica de vehículos automóviles, porque contiene las siguientes etapas esenciales del procedimiento:

a) la aplicación de la composición precedentemente citada sobre, al menos, un componente en bruto mediante pulverización o mediante extrusión,

20 b) la unión de los componentes en bruto, en caso dado seguido de soldadura (por puntos), rebordeado, atornillado y/o remachado,

c) en caso dado, el endurecimiento parcial de la composición mediante calentamiento momentáneo de las piezas a temperaturas de hasta 190°C inclusive,

25 d) en caso dado, la limpieza/el lavado de las piezas componentes en bruto unidas en caso dado seguido de los tratamientos previos superficiales usuales,

30 e) el laqueado por electroinmersión, por endurecimiento y/o la reticulación de la masa de sellado durante el horneado del laqueado por electroinmersión a temperaturas comprendidas entre 160°C y 240°C.

Las características esenciales de las composiciones, de conformidad con la invención, son la ausencia de cauchos sólidos, es decir de cauchos con un peso molecular de 100.000 o por encima de este valor. Otra característica esencial de las composiciones, de conformidad con la invención, consiste en el empleo de cis-1,4-poliisoprenos líquidos con un peso molecular comprendido entre 20.000 y 70.000. Estos poliisoprenos líquidos proporcionan la elasticidad necesaria y la elevada resistencia de las composiciones de caucho endurecidas.

Las composiciones reactivas, de conformidad con la invención, contienen, al menos, uno de los productos siguientes:

40 • uno o varios cis-1,4-poliisoprenos líquidos con un peso molecular comprendido entre 20.000 y 70.000, de manera preferente comprendido entre 20.000 y 50.000,

45 • uno o varios cauchos líquidos o elastómeros de otro tipo,

• agentes de vulcanización, aceleradores de la vulcanización, catalizadores,

• materiales de carga, pigmentos,

50 • taquificantes y/o promotores de la adherencia,

• agentes propulsores,

55 • aceites extendedores,

• agentes protectores contra el envejecimiento,

• agentes auxiliares de reología.

60 Los cauchos líquidos o los elastómeros contienen, en este caso, por molécula, al menos un doble enlace olefínicamente insaturado. Éstos pueden elegirse en este caso entre el grupo siguiente de homopolímeros y/o de copolímeros:

65 Los polibutadienos, especialmente el 1,4-polibutadieno y el 1,2-poli-butadieno, los polibutenos, los poliisobutilenos, el 1,4-poliisopreno y el 3,4-poliisopreno, los copolímeros de estireno-butadieno, los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, pudiendo tener uno o varios de estos polímeros grupos funcionales en el extremo de la cadena y/o laterales (distribuidos de manera estadística). Ejemplos de tales grupos funcionales son los grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico o epoxi. El peso molecular de estos cauchos líquidos se encuentra, de manera típica,

ES 2 300 373 T3

por debajo de 20.000, de manera preferente está comprendido entre 900 y 10.000. La proporción de caucho líquido en el conjunto de la composición depende, en este caso, de la reología deseada para la composición no endurecida y de la rigidez mecánica o de la resistencia, deseadas, para el material compuesto y de las propiedades de aislamiento acústico de la composición endurecida. La proporción del caucho líquido o bien del elastómero varía normalmente entre un 5 y un 50% en peso del conjunto de la formulación. En este caso se ha revelado conveniente el empleo, preferente, de mezclas de cauchos líquidos con diversos pesos moleculares y de configuraciones diferentes con relación a los dobles enlaces residuales. Para conseguir una adherencia óptima sobre los sustratos más diversos se empleará en las formulaciones especialmente preferentes, de manera proporcional un componente de caucho líquido con grupos hidroxilo o bien con grupos de anhídrido de ácido. Al menos uno de los cauchos líquidos debería contener una elevada proporción en dobles enlaces de tipo cis-1,4, y otro debería tener una elevada proporción en dobles enlaces de tipo vinílico.

Frente a los pegamentos y a los materiales para juntas y los agentes de sellado a base de caucho, conocidos hasta ahora, las composiciones de conformidad con la invención se caracterizan por la ausencia de caucho sólido. Los cauchos sólidos tienen, como se sabe, pesos moleculares por encima de 100.000. Otra diferencia esencial de las composiciones, de conformidad con la invención, consiste en que contienen uno o varios cis-1,4-poliisoprenos líquidos con un peso molecular comprendido entre 20.000 y 70.000, de manera preferente comprendido entre 20.000 y 50.000.

Las composiciones, de conformidad con la invención, pueden contener además, en caso dado, polvo polímero termoplástico finamente dividido. Ejemplos de los polímeros termoplásticos adecuados son el polipropileno, el polietileno, los poliuretanos termoplásticos, los copolímeros de metacrilato, los copolímeros de estireno, el cloruro de polivinilo, el polivinilacetato así como, de manera especial, el acetato de polivinilo y sus copolímeros tal como, por ejemplo, el copolímero de acetato de etilenvinilo. Aún cuando parece que no es especialmente crítico el tamaño de las partículas o bien la distribución del tamaño de las partículas del polvo polímero, el tamaño medio de las partículas debería encontrarse por debajo de 1 mm, de manera preferente debería encontrarse por debajo de 350 μm . La cantidad del polvo polímero termoplástico, aportado en caso dado, se encuentra comprendida entre 0 y un 20% en peso, de manera preferente está comprendida entre un 2 y un 10% en peso.

La reacción de reticulación o bien la reacción de endurecimiento de la composición de caucho y la transformación en espuma tienen un influjo decisivo sobre la función de sellado, sobre el aislamiento acústico así como sobre el efecto rigidificante o sobre la resistencia del componente, por lo tanto el sistema de vulcanización y, en caso dado, la composición del agente propulsor deben elegirse y coordinarse de una manera especialmente cuidadosa. Para el sistema de vulcanización es adecuada una pluralidad de agentes de vulcanización en combinación con azufre elemental, así como también sistemas de vulcanización sin azufre libre. A éstos últimos pertenecen los sistemas de vulcanización a base de los disulfuros de tiuram, los peróxidos orgánicos, las aminas polifuncionales, las quinonas, la p-benzoquinondioxima, el p-nitrosobenceno y el dinitrosobenceno o incluso la reticulación con diisocianatos (bloqueados). Sin embargo son muy especialmente preferentes los sistemas de vulcanización a base de azufre elemental y de aceleradores de vulcanización orgánicos así como de los compuestos de cinc. El azufre en forma de polvo se empleará en este caso en cantidades comprendidas entre un 4 y un 15% en peso, referido al conjunto de la composición, de forma especialmente preferente se emplearán cantidades comprendidas entre un 6 y un 8%. Como aceleradores orgánicos son adecuados los ditiocarbamatos (en forma de sus sales de amonio o bien de sus sales metálicas), los xantogenatos, los compuestos de tiuram (los monosulfuros y los disulfuros), los compuestos de tiazol, los aceleradores de aldehído/amina (por ejemplo la hexametilentetramina) así como los aceleradores de guanidina, siendo especialmente preferentes el de dibenzotiazildisulfuro (MBTS), el 2-mercaptobenzotiazol (MBT), su sal de cinc (ZMBT) o la difenilguanidina. De conformidad con la invención se consiguen propiedades de vulcanización especialmente ventajosas así como propiedades finales de las composiciones de caucho endurecidas si se utiliza un sistema de vulcanización combinado constituido por azufre elemental, por los aceleradores orgánicos precedentemente citados y por quinondioximas. A título de ejemplo puede citarse la p-benzoquinondioxima, pudiéndose emplear, sin embargo, también otras quinondioximas en combinación con los sistemas de azufre precedentemente citados. Estos aceleradores orgánicos se emplearán en cantidades comprendidas entre un 2 y un 10% en peso, referido al conjunto de la formulación, de manera preferente comprendidas entre un 3 y un 8% en peso. Los compuestos de cinc, que actúan como aceleradores, pueden elegirse entre las sales de cinc de los ácidos grasos, los ditiocarbamatos de cinc, los carbonatos básicos de cinc así como, de manera especial, el óxido de cinc finamente dividido. El contenido en compuestos de cinc se encuentra en el intervalo comprendido entre un 1 y un 10% en peso, de manera preferente comprendido entre un 3 y un 7% en peso. De manera adicional pueden estar presentes en la formulación otros agentes auxiliares típicos para la vulcanización del caucho tales como los ácidos grasos (por ejemplo el ácido esteárico).

Para la consecución de la transformación en espuma durante el proceso de endurecimiento pueden emplearse, en principio, todos los agentes propulsores usuales, siendo preferentes, sin embargo, los agentes propulsores orgánicos de la clase de los azocompuestos, de los N-nitrosocompuestos, de las sulfonilhidrazidas o de las sulfonilsemicarbazidas. Como ejemplo de los azocompuestos a ser empleados, de conformidad con la invención, puede citarse el azobisisobutironitrilo y, de manera especial, la azodicarbonamida, de la clase de los nitrosocompuestos puede citarse, por ejemplo, la di-nitrosopentametilentetramina, de la clase de las sulfonilhidrazidas la 4,4'-oxibis(hidrazida del ácido bencenosulfónico), la difenilsulfona-3,3'-disulfohidrazida o la benceno-1,3-disulfohidrazida y de la clase de las semicarbazidas puede citarse la p-toluenosulfonilsemicarbazida.

En lugar de los agentes propulsores precedentemente citados pueden presentarse también las denominadas microesferas expandibles ("expandable microspheres"), es decir polvo polímero termoplástico no expandido, que estén impregnados o bien rellenos con líquidos orgánicos de bajo punto de ebullición. Tales "microesferas" han sido

ES 2 300 373 T3

describas en la publicación EP-A-559254, en la publicación EP-A-586541 o en la publicación EP-A-594598. Aún cuando no es preferente, pueden emplearse también o pueden emplearse de manera simultánea las microesferas ya expandidas. En caso dado pueden combinarse estas microesferas expandibles/expandidas en cualquier proporción cuantitativa con los agentes propulsores “químicos” precedentemente citados. Los agentes propulsores químicos se emplean en las composiciones transformables en espuma en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 3% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 0,2 y un 2% en peso, las microesferas se emplean en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 4% en peso, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 0,2 y un 2% en peso.

Aún cuando las composiciones, de conformidad con la invención, tengan ya, por regla general, una adherencia muy buena sobre los sustratos debido al contenido preferente en caucho líquido con grupos funcionales, podrán aportarse, en caso necesario, taquificantes y/o promotores de la adherencia. Para esta finalidad son adecuadas, por ejemplo, las resinas hidrocarbonadas, las resinas fenólicas, las resinas de terpeno-fenol, las resinas de resorcina o sus derivados, los ácidos resínicos modificados o no modificados o bien los éteres (derivados del ácido abiético), las poliaminas, las poliaminoamidas, los anhídridos y los copolímeros que contengan anhídrido. De igual modo, el aporte de resinas de poliepoxi en pequeñas cantidades puede mejorar la adherencia el caso de algunos sustratos. Sin embargo se emplearán con esta finalidad, de manera preferente, las resinas epóxido sólidas con un peso molecular superior a 700 en forma finamente molida. Cuando se utilicen los taquificantes o bien los promotores de la adherencia, su tipo y su cantidad dependen de la composición polímera así como del sustrato, sobre el cual se aplique la composición. Las resinas típicas, que proporcionan la pegajosidad (taquificantes) tales como, por ejemplo, las resinas de terpenofenol o los derivados de los ácidos resínicos se emplearán en concentraciones comprendidas entre un 5 y un 20% en peso, los promotores de la adherencia típicos tales como las poliaminas, las poliaminoamidas o las resinas fenólicas o los derivados de la resorcina se emplearán en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 10% en peso.

De manera preferente, las composiciones de conformidad con la invención están exentas de plastificantes y de aceites extendedores. Sin embargo puede ser necesario influenciar la reología de la composición no endurecida y/o las propiedades mecánicas de la composición endurecida mediante el aporte de los aceites denominados extendedores, es decir aceites alifáticos, aromáticos o nafténicos. De manera preferente, esta influencia se verifica ciertamente mediante la elección conveniente de los cauchos líquidos de bajo peso molecular o mediante el empleo simultáneo de polibutilenos o de poliisobutilenos de bajo peso molecular. Cuando se utilicen aceites extendedores, éstos se emplearán en cantidades situadas en el intervalo comprendido entre un 2 y un 15% en peso.

Los materiales de carga puede elegirse también entre una pluralidad de materiales, especialmente deben citarse en este caso las cretas, los carbonatos de calcio naturales o molidos, los carbonatos de calcio-magnesio, los silicatos, el talco, el espato pesado así como el hollín. En caso dado puede ser conveniente someterse a un tratamiento previo superficial al menos a una parte de los materiales de carga, especialmente se ha revelado conveniente en el caso de los diversos carbonatos de calcio o bien de las cretas, un recubrimiento con ácido esteárico para disminuir la humedad incorporada y para disminuir la sensibilidad frente a la humedad de la composición endurecida. En caso dado, las composiciones de conformidad con la invención pueden contener, además, entre un 1 y un 20% en peso, de manera preferente entre un 2 y un 15% en peso de óxido de calcio. La proporción total en materiales de carga en la formulación puede variar entre un 10 y un 70% en peso, encontrándose el intervalo preferente comprendido entre un 25 y un 60% en peso.

Pueden emplearse estabilizantes o agentes protectores contra el envejecimiento convencionales frente a la degradación térmica, por termooxidación o por el ozono de las composiciones de conformidad con la invención, tales como, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos o derivados amínicos, estando comprendidos los intervalos cuantitativos típicos para estos estabilizantes entre un 0,1 y un 5% en peso.

Aún cuando la reología de las composiciones, de conformidad con la invención, puede llevarse hasta el intervalo deseado, también, por medio de la elección de los materiales de carga y de las proporciones cuantitativas de los cauchos líquidos de bajo peso molecular, pueden aportarse agentes auxiliares de reología convencionales tales como, por ejemplo, los ácidos silícicos pirógenos, las bentonitas o fibras cortas fibriladas o en pulpa en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 7% o incluso derivados hidrogenados del aceite de ricino -conocidos, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Rilanit (firma Cognis)-. De igual modo, pueden encontrar aplicación otros agentes auxiliares y aditivos convencionales en las composiciones de conformidad con la invención.

Las composiciones, de conformidad con la invención, presentan, frente al estado de la técnica, propiedades de fluencia que son muy similares a las de los plastisoles, sin que tengan sus propiedades desventajosas precedentemente citadas, es decir que está mejorada su estabilidad frente al envejecimiento con respecto a la de los plastisoles convencionales, su absorción de agua es claramente baja en los materiales aplicados y no endurecidos. Esto significa que presentan las buenas propiedades de elaboración con respecto a la reología de los plastisoles convencionales pero que, al mismo tiempo, tienen la estabilidad frente al envejecimiento, muy buena, y los valores de resistencia de las composiciones de caucho convencionales que pueden ser vulcanizadas (endurecibles). Por este motivo puede hablarse también de “plastisoles de caucho”, aún cuando sus composiciones no correspondan a la de los plastisoles típicos. Además de la forma preferente de realización como composición de pegamento/material para juntas o bien composición de sellado termoendurecible, con un solo componente, las composiciones, de conformidad con la invención, pueden constituirse también en forma de sistemas de dos componentes, en analogía con los pegamentos de dos componentes descritos

ES 2 300 373 T3

en la publicación EP 356715. De igual modo esta forma de realización constituye un objeto expreso de la presente invención.

5 El campo de aplicación principal de las composiciones reactivas, termoendurecibles, de conformidad con la invención, consiste en la denominada obra en fábrica en la industria del automóvil, siendo perfectamente accesibles en este caso las piezas que forman después las cavidades huecas de la carrocería o las costuras de unión ulteriores de tal manera que puede llevarse a cabo la aplicación con las instalaciones tradicionales de bombeo, de dosificación, de inyección o de extrusión para los materiales pastosos, de baja viscosidad. Los campos preferentes de aplicación de las composiciones, de conformidad con la invención, son los pegamentos para el forrado interior para la tapa del recinto del motor y los portones de portamaletas o incluso las construcciones de puertas o las estructuras para techos y las construcciones de piezas laterales así como los pegamentos de costura con rebordeado o los materiales para el sellado con costura de rebordeado.

15 Para la reacción de endurecimiento y, en caso dado, de transformación en espuma de las composiciones están disponibles entonces las temperaturas del proceso de los diversos hornos de laqueado, es decir un intervalo de temperaturas comprendido entre 80°C y 240°C durante aproximadamente 10 hasta 35 minutos, sirviendo preferentemente el recorrido de la carrocería o bien de las piezas a través del denominado "horno EC" para el endurecimiento y, en caso dado, para la transformación en espuma de las composiciones de conformidad con la invención, es decir temperaturas comprendidas entre 160°C y 200°C.

20 En el desarrollo de la fabricación puede ser conveniente llevar a cabo una gelificación previa o un endurecimiento parcial tras la aplicación de la composición de conformidad con la invención y tras la unión de los componentes. Con esta finalidad, pueden emplearse todas las instalaciones conocidas para la gelificación previa tales como, por ejemplo, los hornos de gelificación previa o incluso las instalaciones de calentamiento por inducción. Un intervalo típico de temperaturas para la gelificación previa se encuentra comprendido entre 100°C y 160°C. De manera especial, en el caso del calentamiento por inducción es necesario, únicamente, un calentamiento momentáneo a escala de pocos segundos, pudiendo ser la temperatura del sustrato de hasta 190°C inclusive y pudiéndose encontrar claramente por encima de este valor de manera momentánea.

30 Las composiciones, de conformidad con la invención, pueden prepararse de manera en sí conocida en unidades mezcladoras con elevado efecto de cizallamiento, perteneciendo a las mismas, por ejemplo, los amasadores, los mezcladores planetarios, los mezcladores internos, los denominados "mezcladores Banbury" y las unidades de mezcla similares, conocidas por el técnico en la materia.

35 En los ejemplos de realización siguientes se explicará la invención con mayor detalle, sin que la elección de los ejemplos deba representar ningún tipo de limitación del alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

40 A continuación se comparan los "plastisoles de caucho" de conformidad con la invención con las composiciones tradicionales a base de materiales de caucho aplicables en caliente con proporciones en caucho sólido así como con plastisoles del estado de la técnica.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 300 373 T3

Ejemplo 1

(Comparativo)

5 *Receta patrón, pegamento para el forrado interior reactivo a base de caucho con proporción en caucho sólido*

10	4,70	cis-1,4-Polibutadieno, sólido
	4,00	Óxido de cinc
	2,50	Óxido de calcio
15	0,50	2,2-Metilen-bis-(4-metil-6-terc.-butilfenol)
	0,50	Hollín
20	0,10	Microesferas
	21,45	Carbonato de calcio
25	19,60	Carbonato de calcio, revestido con estearato
	25,245	Polibutadieno líquido, peso molecular aproximado 1.800, cis-1,4 aproximadamente 72 %
30	6,85	Polibutadieno con grupos carboxilo activos, peso molecular 1.700
	4,00	Aceite blanco industrial
	6,00	Azufre
40	4,00	MBTS
	0,05	Azodicarboxidiamida
45	0,005	Sal de cinc del ácido bencenosulfónico
	0,50	Dióxido de silicio
50		

55 Ejemplo 2

(Comparativo)

60 *Pegamento para el forrado interior a base de plastisol de PMMA*

65	18,00	Polimetacrilato de metilo
	30,30	Éster de fenol de los ácidos alquilsulfónicos

ES 2 300 373 T3

3,50	2-Etil-hexil-bencil-ftalato/ftalato de benziocilo
0,30	Imidazol
3,00	Poliéteramina aralifática
2,00	Creta silícea (aglomerado natural constituido por cuarzo y por caolinita laminar)
27,00	Sulfato de bario
4,90	CaO
9,00	Grafito
1,20	Hollín conductor
0,30	1.2.4.5.-Dianhídrido del ácido bencenotetracarboxílico
0,30	Anhídrido del ácido metil-hexahidroftálico
0,20	Ésteres de alcoholes grasos

Ejemplo 3

(De conformidad con la invención)

Pegamento para el forrado interior a base de "plastisol de caucho"

7,00	cis-1,4-Poliisopreno, líquido, peso molecular 29.000
8,00	Óxido de cinc
8,00	Óxido de calcio
0,50	2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc.-butilfenol)
3,00	Hollín
0,50	Aproximadamente 65 % de p-benzoquinondioxima, estabilizado con aproximadamente un 35 % de refinados de aceite mineral
17,10	Silicato de Mg-Al
9,40	Carbonato de calcio, revestido con estearato
13,00	Polibutadieno líquido, peso molecular aproximado 1.800, cis-1,4 aproximadamente 72 %

ES 2 300 373 T3

2,70	Polibutadieno con grupos carboxilo activos, peso molecular aproximado 1.700
9,50	Aceite de polibutadieno de peso molecular bajo, estereoespecífico , peso molecular 1.800, vinilo 50 %
5,50	Azufre
4,50	MBTS
0,50	MBT
0,50	ZMBT
9,00	Aceite blanco industrial, refinado de parafina
0,30	Dimetilditiocarbamato de cinc
1,00	Dióxido de silicio (amorfo)

Datos de medición de la reología

Método: ensayo de la velocidad de cizallamiento según Bingham; principio del viscosímetro de rotación de placa-placa, husillo MP 53, temperatura 20°C, tamaño del intersticio 0,2 mm, perfil: tiempo de precalentamiento 60 segundos, 120 segundos con 0-200 revoluciones/minuto, 120 segundos con 200 revoluciones/minuto constante, 120 segundos con 200-0 revoluciones/minuto.

A continuación se efectuó la lectura del 20º (vigésimo) punto de medición (a) y del 40º (cuadragésimo primer) punto de medición (b). (Método especial BMW con los puntos de medición).

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Viscosidad: [Pa.s]:	a:96,12, b:51,41	a: 44,12 , b: 35,70	a: 52,6 , b: 47,7
ZSF (25x20x3mm)	1,95 MPa	2,80 MPa	2,18 MPa
Temp.: 25'175°C			

A partir de los datos de medición de la reología se pone claramente de manifiesto que el pegamento para el forrado interior de conformidad con el ejemplo 1 tiene a temperatura ambiente propiedades de fluencia tan desfavorables, que no es adecuado para ser aplicado a temperatura ambiente con las instalaciones tradicionales de aplicación del plastisol, tales como, por ejemplo, las instalaciones de inyección directa. Mientras que el pegamento de conformidad con la invención del ejemplo 3 presenta propiedades de fluencia similares a las del plastisol convencional del ejemplo 2. Al mismo tiempo se pone claramente de manifiesto que la resistencia al cizallamiento por tracción (ZSF) se encuentra también para el ejemplo de conformidad con la invención en el intervalo de los requisitos de resistencia exigidos a los pegamentos para el forrado interior.

ES 2 300 373 T3

Ejemplos 4 - 5

Influjo del cis-1,4-poliisopreno (peso molecular 29.000) frente al polibutadieno (peso molecular 1.800)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ejemplo 4	Ejemplo 5	
7,00	4,00	cis-1,4-Poliisopreno, líquido, peso molecular 29.000
8,00	8,00	Óxido de cinc
8,00	8,00	Óxido de calcio
0,50	0,50	2,2-Metilen-bis-(4-metil-6-terc.-butilfenol)
0,50	0,50	Aproximadamente 65 % de p-benzoquinondióxima, estabilizada aproximadamente con 35 % de refinados de aceite mineral
19,30	19,30	Silicato de Mg-Al
9,40	9,40	Carbonato de calcio, revestido con estearato
12,80	15,80	Polibutadieno líquido, peso molecular aproximado 1.800, cis-1,4 aproximadamente 72 %
2,70	2,70	Polibutadieno con grupos carboxilo activos, peso molecular aproximado 1.700
10,25	10,25	Aceite de polibutadieno de bajo peso molecular, estereoespecífico, peso molecular 1.800, vinilo 50 %
1,75	1,75	Azufre
4,50	4,50	MBTS
0,50	0,50	MBT
0,50	0,50	ZMBT
9,00	9,00	Aceite blanco industrial, refinado de parafina
0,30	0,30	Dimetilditiocarbamato de cinc
3,00	3,00	Dióxido de titanio
1,50	1,50	Aceite de ricino hidrogenado

ES 2 300 373 T3

Resultados

	Ejemplo 4:	Ejemplo 5:
5 Viscosidad (Pas)	a: 36,7 , b: 33,4	a: 34,9 , b: 31,8
10 ZSF		
15 Mínimo 15'160°C	0,87 MPa, 100 % cf	0,61 MPa, 100 % cf
Máximo 25'175°C	0,60 MPa, 100 % cf	0,34 MPa, 75 % cf
20 Dilatación a la rotura %	127,1	99,1
25'175°C		
25 Resistencia a la fisuración MPa	0,61	0,31
25'175°C		

30 Los resultados muestran, de una manera especialmente impresionante, que quedan positivamente influenciadas la resistencia a la fisuración y, de manera especial, también, la dilatación a la rotura por medio de la elevada proporción de cis-1,4-poliisopreno líquido en el ejemplo 4 sin que aumente la viscosidad en intervalos que ya no permitirían la aplicación en forma de plastisol.

Ejemplos 6 - 8

35 A continuación se indican ejemplos de aplicación de las composiciones de conformidad con la invención para un sellado de costura con rebordeado (ejemplo 6), un pegamento para el forrado interior (ejemplo 7) y un pegamento de costura con rebordeado (ejemplo 8).

45 (Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 300 373 T3

Ejemplo 6:	Ejemplo 7:	Ejemplo 8:	
7,00	7,00	10,00	cis-1,4-Poliisopreno, líquido, peso molecular 29.000
8,00	8,00	15,00	Óxido de cinc
8,00	8,00	15,00	Óxido de calcio
0,50	0,50	0,50	2,2-Metilen-bis-(4-metil-6-terc.-butilfenol))
0,50	0,50	0,40	Aproximadamente 65 % de p-benzoquinondioxima, estabilizada con aproximadamente 35 % de retinados de aceite mineral
19,30	17,1	-	Silicato de Mg-Al
9,40	9,40	12,00	Carbonato de calcio, revestido con estearato
12,80	13,00	7,00	Polibutadieno líquido, peso molecular aproximado 1.800, cis-1,4 aproximadamente 72 %
2,70	2,70	2,50	Polibutadieno con grupos carboxilo activos, peso molecular aproximado 1.700
10,25	9,50	5,00	Aceite PB de bajo peso molecular, estereoespecífico, peso molecular 1.800, vinilo 50 %
1,75	5,50	4,75	Azufre
4,50	4,50	5,00	MBTS
0,50	0,50	-	MBT

ES 2 300 373 T3

	Ejemplo 6:	Ejemplo 7:	Ejemplo 8:	
5	0,50	0,50	-	ZMBT
10	9,00	9,00	12,00	Aceite blanco industrial, refinado de parafina
	0,30	0,30	-	Dimetilditiocarbamato de cinc
15	3,00	-	-	Dióxido de titanio
	1,50	-	-	Aceite de ricino hidrogenado
20	-	1,00	0,60	Dióxido de silicio
	-	3,00	0,50	Hollín
25	-	-	9,25	Carbonato de calcio
30	-	-	0,50	Bistiosulfato de hexametileno

Datos de medición

		Ejemplo 6:	Ejemplo 7:	Ejemplo 8:
35	ZSF [MPa]:	0,60	2,18	4,75
40	25'175°C			

45 Las resistencias al cizallamiento por tracción de los ejemplos 6 a 8 muestran que éstas pueden adaptarse a las exigencias correspondientes para un sellado de costura con rebordeado, para el cual es necesaria una baja resistencia al cizallamiento por tracción (ZSF) así como para un pegamento para el forrado interior y para un pegamento de costura con rebordeado que tiene elevadas exigencias en cuanto a la resistencia.

50

55

60

65

ES 2 300 373 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Composición reactiva, termoendurecible, a base de elastómeros naturales y/o sintéticos, que contienen dobles enlaces olefínicos, y de agentes de vulcanización, **caracterizada** porque contiene

a) al menos un cis-1,4-poliisopreno líquido con un peso molecular comprendido entre 20.000 y 70.000, de manera preferente comprendido entre 20.000 y 50.000,

10 b) un sistema de vulcanización constituido por azufre, por aceleradores y por quinonoximas, y porque está exentas de cauchos sólidos.

15 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque adicionalmente contiene, al menos, otro polieno líquido elegido entre el grupo constituido por el 1,2-polibutadieno, el 1,4-polibutadieno, el poliisopreno, el polibuteno, el poliisobutileno, los copolímeros de butadieno y/o de isopreno con estireno y/o con acrilonitrilo, los copolímeros de los ésteres del ácido acrílico con dienos, encontrándose el peso molecular del polieno líquido en el intervalo comprendido entre 900 y aproximadamente 40.000.

20 3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el o los polienos líquidos contienen, además, grupos carboxilo, grupos de anhídrido de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos mercapto o grupos epoxi terminales y/o distribuidos estadísticamente, a título de grupos funcionales.

25 4. Composición según, al menos, una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque contiene, además, materiales de carga, agentes auxiliares de la reología, aceites extendedores, promotores de la adherencia y/o agentes protectores contra el envejecimiento.

30 5. Composición según, al menos, una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque presenta un comportamiento a la fluencia de tipo plastisol.

6. Obtención de la composición reactiva, termoendurecible, según, al menos, una de las reivindicaciones precedentes por mezcla de los componentes bajo elevado cizallamiento.

35 7. Empleo de la composición según, al menos, una de las reivindicaciones precedentes como pegamento, material para juntas o masa de recubrimiento de un solo componente o con dos componentes en la obra en fábrica de automóviles.

40 8. Procedimiento para el sellado de costuras groseras y/o finas en la obra en fábrica de vehículos automóviles, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas esenciales del procedimiento

a) la aplicación de la composición según las reivindicaciones 1 a 5 sobre, al menos, un componente en bruto mediante pulverización o mediante extrusión,

45 b) la unión de los componentes en bruto, en caso dado seguido de soldadura (por puntos), rebordeado, atornillado y/o remachado,

c) en caso dado endurecimiento parcial de la composición mediante calentamiento momentáneo de las piezas a temperaturas de hasta 190°C inclusive,

50 d) en caso dado limpieza/lacado de los componentes en bruto unidos en caso dado seguido de los tratamientos previos superficiales usuales,

e) el laqueado por electroinmersión,

55 f) el endurecimiento y/o la reticulación de la masa de sellado durante el horneado del laqueado por electroinmersión a temperaturas comprendidas entre 160°C y 240°C.

9. Procedimiento para el forrado interior de componentes en la obra en fábrica de vehículos automóviles **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas esenciales del procedimiento

60 a) la aplicación de la composición según las reivindicaciones 1 a 5 sobre, al menos, un componente en bruto mediante pulverización o mediante extrusión,

65 b) la unión de los componentes en bruto, en caso dado seguido de soldadura (por puntos), rebordeado, atornillado y/o remachado,

c) en caso dado endurecimiento parcial de la composición mediante calentamiento momentáneo de las piezas a temperaturas de hasta 190°C inclusive,

ES 2 300 373 T3

- d) en caso dado limpieza/lacado de los componentes en bruto unidos en caso dado seguido de los tratamientos previos superficiales usuales,
- e) el laqueado por electroinmersión,
- f) el endurecimiento y/o la reticulación de la masa de sellado durante el horneado del laqueado por electroinmersión a temperaturas comprendidas entre 160°C y 240°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65