



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 734**

51 Int. Cl.:
C08L 23/08 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00975426 .8**
86 Fecha de presentación : **26.10.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1230299**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **Composiciones expansibles y métodos de fabricación y uso de las composiciones.**

30 Prioridad: **26.10.1999 US 161528 P**
18.07.2000 US 219095 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **Henkel Corporation**
The Triad, Suite 200
2200 Renaissance boulevard
Gulph Mills, Pennsylvania 19406, US

72 Inventor/es: **Duffin, Gary, Raymond;**
Lupini, Michael, Allen;
Taylor, Donald, W. y
Tkacz, Peter

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 273 734 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 2 273 734 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones expansibles y métodos de fabricación y uso de las composiciones.

5 La materia que constituye el objeto de esta memoria reivindica el beneficio de las Solicitudes de Patente de EE.UU. anteriores Núms. de Serie 60/161528, presentada el 26 de octubre de 1999 y 60/219.095, presentada el 18 de julio de 2000.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una nueva composición expansible. La presente invención se refiere también a un método de utilización de la composición, por ejemplo, como sellador de cavidades en automóviles.

Antecedentes de la invención

15 Los selladores expansibles se conocen en esta técnica, tal como se describe en las Patentes U.S. Núms. 4.427.481; 4.874.650; 5.266.133; 5.373.027; 5.506.025; 5.266.133; 5.373.027; y 5.678.826; y la Patente Europea No. EP 0 630 298B1. Un dispositivo y un método sellador de cavidades convencionales se describen en la Patente U.S. No. 5.040.803. Otros selladores de cavidades convencionales comprenden materiales basados en poli(cloruro de vinilo) (PVC) que se bombean *in situ* y, en algunos casos, se expanden después de haber sido expuestos a una cantidad su-
20 ficiente de calor. Selladores convencionales incluyen también espumas basadas en poliuretano o que contienen los mismos. Típicamente, estos selladores se emplean en aplicaciones de automoción para llenado de cavidades, refuerzo de componentes adyacentes y amortiguación de ruidos/vibraciones.

25 Las composiciones selladoras convencionales pueden verse limitadas en su aplicación debido a la temperatura y el tiempo requeridos para hacer que el sellador se expanda. Ciertas composiciones convencionales requieren también la adición de calor para producir la composición expansible así como para hacer que la composición se expanda. Existe necesidad en esta técnica de una composición expansible que: 1) se active a una temperatura relativamente baja, 2) se adhiera a un sustrato metálico, 3) se instale fácilmente y se mantenga en una localización predeterminada y 4) para
30 algunas aplicaciones, sea resistente a los combustibles, v.g. diesel y gasolina.

Sumario de la invención

35 La presente invención resuelve los problemas asociados con los selladores y métodos convencionales por proporcionar una nueva composición que puede moldearse en una forma predeterminada y expandirse por exposición a una cantidad suficiente de calor, v.g., una fuente de calor externa. En contraste con los selladores convencionales, la composición de la invención puede: 1) tener una forma predeterminada, v.g., mediante moldeo por inyección, 2) localizarse, v.g., en el interior de una cavidad, o alrededor o sobre un miembro a sellar, antes o después del ensam-
40 blaje en tanto que se mantiene en una localización predeterminada, 3) emplearse en una amplia gama de aplicaciones, 4) producirse a temperaturas relativamente bajas; 5) expandirse a temperaturas relativamente bajas, v.g. después de instalarse en el interior de una cavidad; y 6) reciclarse como material de desecho después del curado.

45 La composición de la invención puede emplearse en aplicaciones de automoción, v.g. la composición puede utilizarse de acuerdo con las directrices expuestas en la Especificación Ford No. ESB-M 18P11 A, WSB-M 18P11 A2, la especificación General Motors No. 9884188 C/D/G y la especificación DaimlerChrysler No. MS-CD 627 B/E, 644, y 466.

50 Por adaptación de la composición de la invención, la temperatura de iniciación de la expansión de la composición, el grado de expansión, el tiempo hasta que se completa la expansión, entre otras características de procesamiento, pueden predeterminarse para satisfacer una amplia gama de usos finales. La composición de la invención puede expandirse aproximadamente 450 hasta aproximadamente 800% en volumen a temperaturas de 121-190°C (aproximadamente 250 a aproximadamente 375°F (temperatura del metal adyacente), dependiendo de las características de la composición. Cuando el calor de expansión se proporciona a partir de un sistema de revestimiento en polvo, la temperatura puede ser 196-204°C (385°F a aproximadamente 800°F). Por ejemplo, la composición de la invención puede expandirse al
55 menos aproximadamente 500% a una temperatura de 149°C (aproximadamente 300°F). Dependiendo de la tasa de expansión y la temperatura de iniciación de la expansión deseadas, la composición de la invención puede estar adaptada para expandirse 800 a 1000% y tener temperaturas de iniciación de la expansión desde aproximadamente 120 a 170°C (temperatura del metal adyacente).

Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1A es una vista desde un extremo de una sección transversal de un aspecto de la presente invención.

La Figura 1B es una vista lateral del producto ilustrado en la Figura 1A.

65 La Figura 2A es una vista desde un extremo de una sección transversal de otro aspecto de la presente invención.

La Figura 2B es una vista lateral del producto ilustrado en la Figura 2A.

ES 2 273 734 T3

La Figura 3A es una primera vista lateral de un aspecto adicional de la presente invención que incluye un sujetador para uso en el sellado de un pilar de automoción A.

La Figura 3B es una segunda vista lateral del producto ilustrado en la Figura 3A.

La Figura 3C es una vista desde un extremo del producto ilustrado en la Figura 3A.

La Figura 4A es una primera vista lateral de un aspecto adicional de la presente invención que incluye un sujetador para uso en el sellado de un pilar B frontal de un automóvil.

La Figura 4B es una segunda vista lateral del producto ilustrado en la Figura 4A.

La Figura 4C es una vista desde un extremo del producto ilustrado en la Figura 4A.

La Figura 5A es una primera vista lateral de un aspecto adicional de la presente invención que incluye un sujetador para uso en el sellado de un pilar C de un automóvil.

La Figura 5B es una segunda vista lateral del producto ilustrado en la Figura 5A.

La Figura 5C es una vista desde un extremo del producto ilustrado en la Figura 5A.

La Figura 6 es una vista desde arriba de un aspecto adicional de la presente invención que puede fijarse por compresión en una cavidad.

Descripción detallada

La composición de la invención comprende en sentido amplio una combinación de al menos un polímero base, al menos un agente de expansión o soplado, al menos una resina hidrocarbonada, al menos un agente de curado o catalizador y opcionalmente al menos un aditivo tal como un polímero suplementario, colorante, promotor de adherencia, aceite de procesamiento, entre otros.

La invención, y realizaciones específicas de la misma se definen por las reivindicaciones adjuntas.

Un polímero base adecuado o mezcla de los mismos a emplear es una mezcla de copolímeros de etileno modificados tales como copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico, entre otros. Tales polímeros están disponibles comercialmente como Bynel™ CXA 3860 (suministrado por The DuPont Company, Wilmington, Delaware). Normalmente, el polímero base corresponde a aproximadamente 55 hasta aproximadamente 84% en peso de la composición antes de la expansión.

Puede emplearse cualquier agente de expansión o soplado adecuado que se convierta en o genere una fase gaseosa o de vapor (v.g., nitrógeno, dióxido de carbono, etc.), cuando se expone a una cantidad de calor suficiente. Ejemplo de tales agentes de expansión comprenden al menos uno de azodicarbonamidas y p,p'-oxibis(benceno-sulfonilhidrazida) o difenilozida-4,4'-disulfhidrazidas suministradas, respectivamente, por Uniroyal como Celogen™ 765 y Celogen™ OT. Por regla general, el agente de expansión comprende aproximadamente 1 a aproximadamente 15% en peso de la composición antes de la expansión. La cantidad de agente de expansión puede adaptarse dependiendo de la temperatura/tiempo, el grado de expansión deseado, el tiempo permitido para la expansión, entre otros parámetros. Generalmente, se emplean concentraciones mayores de Celogen™ OT en asociación con urea (v.g., BIK OT suministrado por Uniroyal Chemical Company) para expansión a temperatura relativamente baja, mientras que Celogen™ 765 admite la expansión a temperatura más alta.

En algunos casos, el agente de expansión o soplado ha sido tratado. Por tratado se entiende que el agente de expansión o soplado se ha puesto en contacto o se ha mezclado con un aglomerante adecuado, v.g., un aglomerante que comprende al menos uno de nafténico, glicerinas, polioles, monómero etileno-propileno, parafínico, entre otros. Por ejemplo, un agente de expansión que comprende Celogen™ OT se ha mezclado con un aglomerante nafténico para seguridad y dispersión. Ejemplos de aglomerantes adecuados comprenden los suministrados comercialmente por Polychem, PPD celot 90, ElastoChem, OT-72 AkroChem, y mezclas de los mismos. La relación de agente de expansión a aglomerante está comprendida normalmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30%. Con indiferencia del aglomerante, el agente de expansión es típicamente al menos aproximadamente 90% activo.

Además, el agente de expansión o soplado puede estar encapsulado dentro de una envoltura. Es decir, un agente de soplado líquido o gaseoso está combinado con o encapsulado dentro de una partícula o polvo termoplástico, v.g., un hidrocarburo encapsulado dentro de una envoltura de acrilonitrilo como en Expancel® que es suministrado por Expancel Inc., una división de Akzo Nobel Industries. Por ejemplo, las envolturas pueden fabricarse a partir de poliolefinas tales como polietileno y polipropileno; vinilos, EVA, nailon, acrílicos, entre otros materiales. Las envolturas se seleccionan de modo que fundan, se reblandezcan, se expandan, se rompan, o retengan su configuración física dependiendo de si se desea o no un material expandido de celdillas abiertas o cerradas. Las envolturas pueden comprender también una distribución de diferentes tamaños de partícula, composición y temperaturas de activación, v.g., un precursor de espuma que comprenda al menos dos tamaños de partícula y temperaturas de activación diferentes. Ejemplos

ES 2 273 734 T3

específicos de agentes de soplado encapsulados adecuados comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo de hidrocarburos tales como isobutano e isopentano; fluorocarbonos tales como 1,1-dicloroetano, HFC-134a, HFC-152a; y agentes de soplado químicos que desprenden nitrógeno tales como los suministrados como Celogen[®] por UniRoyal que están encapsulados dentro de cualquier termoplástico adecuado, v.g., polímero de éster metílico del ácido 2-metil-2-propenoico con 2-propenonitrilo y polímero de cloruro de vinilideno y fluoruro de polivinilideno. Estos materiales son suministrados comercialmente por Expancel, Inc., una división de Akzo Nobel como Expancel[®] 051WU, 051DU, 091DU80, 820WU, 820DU, 642WU, 551WU, 551WU80, 461DU o Micropearl[®] F30D suministrado por Pierce y Stevens. Estos materiales pueden suministrarse en forma seca o forma húmeda. Estos materiales pueden estar también revestidos con cualquier material adecuado para controlar la temperatura de activación de los agentes de soplado encapsulados. Un ejemplo de un revestimiento comprende un material acrílico, ceras, entre otros materiales. Dependiendo de las características físicas deseadas en la espuma, las envolturas pueden utilizarse para obtener celdillas abiertas o cerradas.

La composición de la invención puede comprender cualquier resina hidrocarbonada adecuada o mezclas de las mismas que admite la temperatura de expansión, v.g., al menos aproximadamente 149°C (300°F). Ejemplos de resinas adecuadas son ésteres de colofonia, politerpenos, una resina hidrocarbonada alifática o aromática, v.g., hidrocarburos C5 a C9 y resinas hidrocarbonadas modificadas aromáticamente, mezclas de las mismas, entre otros. Resinas adecuadas están disponibles comercialmente como Piccotac[®], suministrada por Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware of Escorez[®], suministrada por Exxon Chemical Co., Houston, TX, Zonester[®] por Arizona Chemicals, y Wingtac[®] por Goodyear. Normalmente, para resultados óptimos, la resina hidrocarbonada puede triturarse o molerse hasta formar un material particulado, v.g., cuyo tamaño de partícula pasa normalmente en un 80% a través de la malla 40 y en un 100% a través de la malla 30. La resina hidrocarbonada puede comprender o estar constituida esencialmente por aproximadamente 1 a aproximadamente 15% en peso de la composición de la invención antes de la expansión.

La composición de la invención comprende normalmente al menos un agente de curado o catalizador tal como disulfuro de tetrametiluram, v.g., TMTD suministrado por Akrochem Corporation, Akron, Ohio, peróxido orgánico por AkroChem, y urea o materiales de urea modificados (v.g., tratados superficialmente), v.g., BIK-OT por Uniroyal Chemical Company. Sin pretender quedar ligados por ninguna teoría o explicación, se cree que el catalizador funciona como una fuente de azufre y mejora la calidad de las celdillas finas cerradas en el producto expandido. La cantidad de agente de curado corresponde por regla general a hasta aproximadamente 5% en peso de la composición antes de la expansión.

La composición de la invención puede comprender también al menos un polímero suplementario. Un ejemplo de un polímero suplementario adecuado comprende caucho de polibutadieno, acetato de etil-vinilo, etileno-propileno-monomero diénico (EPDM), polímero etileno-ácido acrílico tal como el polímero Primacor[™] 5990 suministrado por The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. La cantidad de polímero suplementario opcional corresponde por lo general a aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10% en peso de la composición.

Adicionalmente, la composición puede comprender también al menos un aditivo tal como un colorante, promotor de adherencia, carga, plastificante, aceite de procesamiento, agentes antimicrobianos, agentes de curado UV, materiales magnéticos/magnetizables, entre otros. Un aditivo adecuado comprende EPDM. Si bien puede añadirse cualquier colorante deseable a la composición, son eficaces los colorantes verdes o azules suministrados por Akron Chemical Company, Akron, Ohio como polvos Akrochem 626 y 633. La cantidad total de aditivos, si están presentes, corresponde a aproximadamente 0 hasta aproximadamente 5,0% en peso de la composición antes de la expansión. Virtualmente puede añadirse cualquier aditivo con tal que el aditivo no afecte desfavorablemente a la procesabilidad o las características de la composición expandida. En algunos casos, para facilidad de manipulación, aditivos de la composición de inventiva (v.g. colorante, promotor de adherencia, carga, plastificante, aceite de procesamiento, agentes antimicrobianos, entre otros), se mezclan en pelets y se combinan subsiguientemente con los componentes restantes de la composición de inventiva.

La composición está sustancialmente exenta de compuestos ionómeros. Por “sustancialmente exenta” se entiende que la composición tiene menos de aproximadamente 20 partes o 5,5% en peso de compuestos ionómeros, v.g., por lo general aproximadamente 0% en peso de ionómeros. Ejemplos de tales compuestos ionómeros que pueden evitarse por la presente invención se describen en la Patente U.S. No. 5.266.133 mencionada anteriormente. La posibilidad de evitar compuestos ionómeros reduce el coste de la composición al mismo tiempo que mejora la procesabilidad.

La composición de la invención puede producirse por mezcla de los componentes en cualquier aparato adecuado, v.g., un mezclador de dispersión o tornillos gemelos, o un mezclador continuo. Con la excepción de los aceites de procesamiento/plasticantes opcionales, los componentes de la composición de la invención son sólidos en las condiciones del ambiente. Una vez mezclada, la combinación puede conformarse empleando cualquier método conveniente tal como moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, corte en matriz, extrusión, entre otros métodos. Dependiendo de la configuración de la composición de la invención conformada, se prefiere normalmente moldeo por inyección o extrusión. Por ejemplo, la composición de la invención puede fabricarse de modo que posea la configuración de las Figuras 1A y 1B (descritas más adelante con mayor detalle) empleando un solo molde de inyección en cavidad, o un extrusor de perfiles de cavidad simples. El moldeo por inyección puede emplear una máquina moldeadora Toyo Model TM200 con una camisa de agua alrededor del tambor a aproximadamente 71°C (160°F), una temperatura de molde ajustada a aproximadamente 21°C (70°F), y un tiempo de ciclo de aproximadamente 30 segundos. La extrusión puede emplear equipo convencional y extruir una longitud de material que tenga la misma sección

ES 2 273 734 T3

transversal que un componente moldeado por inyección. Cuando se extruye, la longitud del material puede ser continua y cortarse luego en incrementos adecuados, v.g. incrementos de 10,2 cm (cuatro (4) pulgadas). Un ejemplo de un extrusor comercial comprende un extrusor 12/1 con un tornillo de vuelo estándar, con una tasa de alimentación de aproximadamente 68 kg (150 libras)/hora, una temperatura de alimentación de 71°C (160°F), temperatura del tambor de 93°C (200°F), y temperatura de extrusión del perfil de 93°C (200°F). Normalmente, el perfil extruido se enfría inmediatamente por medio de un baño de agua enfriada para ayudar a mantener su forma. El perfil extruido puede poseer cualquier configuración adecuada tal como un círculo, oval, cuadrado, pentágono, formas curvilíneas, entre otras.

La composición de la invención puede conformarse en una configuración de dos o tres dimensiones, o bombearse a un lugar determinado antes de la expansión. Por ejemplo, la composición puede moldearse por inyección en una forma cilíndrica hueca o maciza que se localiza a su vez en el interior de una cavidad del automóvil durante el ensamblaje, v.g., tubos/canales de refuerzo formados, cavidades de paneles de balancines o pilares, entre otras áreas/cavidades. Después de posicionarse adecuadamente (v.g., dentro de una cavidad de un automóvil), la composición se expande cuando se expone a las temperaturas relativamente altas empleadas en el procesamiento subsiguiente, v.g., ciclos de horneado, electrodeposición, pintura, entre otros procedimientos de ensamblaje.

La composición de la invención puede asociarse con o adherirse a un conjunto virtualmente ilimitado de sustratos tales como las superficies electro-revestidas, v.g., paneles que incluyen componentes de automóviles, acero laminado en frío, superficies galvanizadas, superficies de tipo galvanel, galvanum, galfán, entre otras. El sustrato o la superficie que está en contacto con la composición de la invención puede comprender también una superficie pintada, cerámica, vidrio, termoplástica, termoendurecible, entre otras.

En un aspecto de la invención, la composición de inventiva se emplea como un componente de una estructura compuesta. Es decir, la composición puede estar localizada o estratificada entre al menos dos capas metálicas formando de este modo un denominado amortiguador de capas de restricción. La composición puede estar conformada también en un artículo de paredes finas que tiene una superficie continua y al menos una cavidad interna. La composición puede conformarse también para producir los artículos descritos en la Patente U.S. No. 5.678.826.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un material expansible que tiene una configuración o forma predeterminada. En particular, el material expansible puede estar configurado en una forma que retiene el material expansible en o dentro de una localización definida, v.g., un material expansible que comprende un material acústico localizado dentro de una cavidad de automóvil. El material expansible puede conformarse de modo que sea auto-retenable. Por "auto-retenable" se entiende que el material expansible, después de situarse en una localización y posición/orientación definidas, mantiene su ubicación durante un período de tiempo predeterminado (v.g., hasta que se calienta o expande) sin utilizar sujetadores aplicados por separado. Las propiedades de auto-retención pueden lograrse conformando el material expansible en un clip, cuña, correa, perno, entre otras formas diseñadas para mantener mecánicamente el material expansible en una ubicación predeterminada. Los materiales auto-retenibles pueden lograrse también por fijación mediante compresión. Si bien el material expansible auto-retenable puede producirse a partir de cualquier composición adecuada, la composición descrita en esta memoria es particularmente útil. Por ejemplo, un material auto-retenable expansible puede formarse a partir de la composición de la invención de tal modo que el material expansible tenga una estructura unitaria que incluye un sujetador. Es decir, el sujetador funcionaría para retener el material expansible en una localización predeterminada y expandirse (después de calentamiento) para favorecer el sellado. La estructura auto-retenable unitaria puede adaptarse para tener una configuración que incluya un sujetador integral para sellar un área, hueco o cavidad específicos.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un material expansible que tiene una forma o configuración predeterminada y que tiene al menos un sujetador que retiene el material expansible en una localización predeterminada. El sujetador puede mantener el sujetador en cualquier localización predeterminada adecuada tal como un pilar "A", pilares "B", pilar "C" delantero y/o trasero de automóvil, entre otras localizaciones, donde es deseable posicionar un material expansible adyacente a un miembro a sellar. Por "adyacente" se entiende el término "adyacente" tal como se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, a no ser que se indique expresamente otra cosa, y significa dos componentes que están en contacto uno con otro, que están próximos uno a otro con un espacio que los separa, o que están próximos uno a otro con un tercer componente entre ellos. Por "miembro a sellar" se entiende que el material se pone en contacto con el miembro antes de, durante o después de completarse la expansión. El miembro a sellar puede estar al menos incrustado o penetrado parcialmente por el material expansible. El sujetador puede estar fijado a o incorporado dentro del material antes de la expansión. Si bien puede emplearse cualquier sujetador adecuado, ejemplos de sujetadores adecuados comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo de cuchillas, clavijas, chinchetas, clips, sujetadores de adaptación por compresión, entre otros sujetadores que son capaces de mantener una composición expansible conformada en una localización predeterminada sin afectar desfavorablemente a la expansión o la eficiencia de la composición. Ejemplos específicos de sujetadores adecuados se describen en las Patentes U.S. Núms. 5.040.803 y 5.678.826, mencionadas anteriormente.

Ciertos aspectos de la invención se comprenden mejor haciendo referencia a los dibujos. Haciendo referencia ahora a los dibujos, la Figura 1A ilustra un material expansible (10) de la presente invención. El material expansible posee un área circular de agarre (11). La porción (12) del material (10) que es adyacente a una abertura en el área circular de agarre (11) puede funcionar para mejorar la durabilidad del material (10) y/o proporcionar material incrementado para la expansión subsiguiente. El material expansible (10) está retenido o sujetado con clips alrededor de un primer miembro del automóvil (no representado) que tiene una sección transversal generalmente circular. El material expan-

ES 2 273 734 T3

sible (10) genera una fuerza de compresión suficiente para mantener el material en una localización predeterminada. La porción (13) del material (10) define una abertura (14). La anchura (15) de la abertura (14) es mayor que o igual a la distancia entre un primer miembro del automóvil dentro del área (11) y un segundo miembro del automóvil (no representado) en contacto con la porción (12') y (12''). Esta distancia permite que el material sujete el primer miembro del automóvil al mismo tiempo que se comprime entre los miembros primero y segundo del automóvil. La longitud (10) de la abertura (14) proporciona o es suficiente para proporcionar un volumen de material expansible entre el primer miembro del automóvil y el segundo miembro del automóvil, y para añadir fuerza a la acción de agarre del área (11). La longitud de 16 aumentará o disminuirá a medida que el diámetro (11) aumenta o disminuye, respectivamente. El material puede poseer una extensa gama de dimensiones; sin embargo, normalmente, el espesor de pared que se muestra en la porción (17) es aproximadamente 2 a aproximadamente 4 mm, la dimensión (14) aproximadamente 2 a aproximadamente 4 mm, la dimensión (16) aproximadamente 25 a aproximadamente 35 mm y la longitud total de (10) aproximadamente 25 a aproximadamente 45. Cuando el material expansible se obtiene por extrusión, la longitud de (16) puede ser mayor que 20 mm.

15 Cuando el material se expone a calor suficiente (v.g. 121-190°C (aproximadamente 250 a aproximadamente 375°F), el agente de expansión mencionado anteriormente hace que sustancialmente la totalidad del material aumente en volumen y se una a las superficies contiguas, v.g., superficies metálicas. Si bien el material ilustrado en la Figura 1A tiene por objeto estar en contacto con un travesaño de intrusión de una puerta de automóvil y la superficie interior de la puerta, la composición puede estar conformada también para uso como un amortiguador/absorbedor de ruidos en un pilar "A", sellador del maletero trasero, entre otras áreas en un automóvil para uso en el control del ruido, el agua, el viento y el polvo.

Haciendo ahora referencia a la Figura 1B, la Figura 1B ilustra el material expansible ilustrado en la Figura 1B en formato de sección transversal. Si bien la composición que se muestra en la Figura 2 tiene por objeto fijarse a un travesaño que tiene una sección transversal circular, la composición puede emplearse con travesaños o miembros que tengan un conjunto de secciones transversales virtualmente ilimitado. La composición puede moldearse también en una gran diversidad de formas, v.g., tiras, barras, curvilíneas, entre otras, y tamaños.

Haciendo ahora referencia a la Figura 2A, la Figura 2A ilustra un material expansible que tiene una configuración similar a la ilustrada en las Figuras 1A y 1B, excepto que el material expansible (20) tiene un área de agarre cerrada (21). El material expansible ilustrado en la Figura 2A está configurado de tal manera que el material puede insertarse en otro miembro, v.g., un travesaño de intrusión de sección transversal circular. El área de agarre (21) incluye protuberancias (22) que se comprimen cuando otro miembro, v.g., un tubo, se inserta a través del material (20). Por la compresión de las protuberancias (22), se crea fricción entre las protuberancias y la superficie externa del miembro insertado, por lo cual funcionan para mantener el material (20) en una localización fija en el miembro.

El material (20) puede definir al menos una rendija o hendidura (23). Estas rendijas o hendiduras (23) proporcionan localizaciones en las cuales el material (20) puede estar comprimido o flexionado. La posibilidad de flexionar el material (20) permite localizar el material en una localización dada sin romper o agrietar el material.

Las protuberancias (22) pueden poseer cualquier configuración adecuada. Una configuración de este tipo se ilustra en la Figura 2B. Haciendo ahora referencia a la Figura 2B, la Figura 2B ilustra el material expansible ilustrado en la Figura 2A en formato de sección transversal. El extremo de la protuberancia (22) tiene un radio (24) que termina en cada extremo de la abertura u orificio 25 definido(a) dentro del material (20). El radio de la terminación permite una inserción más conveniente de un miembro en o a través del material (20).

Haciendo ahora referencia a las Figuras 3A-3C, las Figuras 3A-3C ilustran un aspecto adicional de la invención en el cual un sellador de automóvil comprende un sujetador integral que se emplea para mantener la composición expansible de la invención en una posición predeterminada, v.g., por auto-retención. El material expansible (30) que tiene un sujetador de tipo clip integral (31) (que comprende también el material expansible de la invención) que mantiene el material (30) adyacente a y dentro de un pilar A de automóvil (no representado). El sujetador (31) incluye también una pata o protuberancia (32) que se extiende dentro del pilar A. El material (30) define aberturas (33) y (34). Estas aberturas pueden emplearse para reducir la masa (y los costes de materiales), mejorando el flujo de calor a través del material expansible (asegurando con ello una expansión uniforme y una menor temperatura de activación) y permitiendo que los líquidos fluyan a través del material (v.g., capa e de automóvil, tratamientos metálicos, entre otros fluidos). El material (30) comprende extensiones (35) y (36) que se extienden a lo largo de una superficie exterior del pilar A. El material (30) se fija a un pilar A por inserción del sujetador (31/32) en el pilar A de tal modo que las extensiones (35) y (36) están en contacto con la superficie exterior del pilar A. La distancia representada por (37) corresponde al espesor del pilar A. Cuando el material (30) se expone a una cantidad de calor adecuada, la totalidad del material (30) (con inclusión del sujetador (31) y las extensiones (35/36) se expande sellando con ello el pilar A.

Haciendo ahora referencia a las Figuras 4A-4C, las Figuras 4A-4C ilustran un material expansible que tiene una configuración similar a la ilustrada en las Figuras 3A-3C excepto que el material expansible (40) incluye un sujetador expansible de tipo clip (41) que está orientado hacia la extensión (42). El material (40) define una abertura (43) que funciona de la manera arriba descrita en conexión con las aberturas (33/34). Si bien el material (40) puede emplearse para una extensa gama de usos finales, el material (40) es particularmente adecuado para sellar un pilar B frontal de automóvil.

ES 2 273 734 T3

Haciendo ahora referencia a las Figuras 5A-5C, las Figuras 5A-5C ilustran un material expansible que tiene una configuración similar a la ilustrada en las Figuras 3A-4C excepto que el material (50) incluye un sujetador expansible (51), protuberancia (52), abertura (53) y extensión (54). El material (50), similar a los materiales ilustrados en las Figuras 1-4 puede moldearse por inyección, y puede fabricarse en una extensa gama de configuraciones. La configuración particular ilustrada en las Figuras 5A-5C es especialmente adecuada para sellar un pilar C de automóvil.

Haciendo ahora referencia a la Figura 6, la Figura 6 ilustra un material expansible auto-retenible (60) que emplea adaptación por compresión. El material (60) comprende una porción de fuste (61), porciones laterales compresible (62) y (63) y extremo (64). El material (60) puede insertarse en una localización deseada (v.g., dentro de una cavidad), por agarre manual de la porción de fuste (61) e inserción del extremo (64) en la localización hasta que al menos una de las porciones laterales (62) y (63) se comprime hacia el fuste (64). Las porciones laterales (62) y/o (63) retienen el material (60) en una porción auto-retenida. Si se desea, la porción de fuste (61) puede tener marcas estampadas que pueden utilizarse para calibrar la profundidad a la que se ha insertado el material (60) en una cavidad.

Si se desea, la composición puede incorporar un miembro reforzante. Ejemplos de tales miembros reforzantes comprenden malla de vidrio, esterillas, soportes de plástico o nailon, entre otros materiales capaces de soportar la temperatura de expansión y mejorar la integridad estructural de la composición expandida o no expandida.

Adicionalmente, al menos una porción de la composición de la invención puede estratificarse con una película, lámina metálica delgada, banda y hoja, entre otras. El estratificado puede ser un componente temporal de la composición tal como una película de desprendimiento y/o permanentemente en contacto con la composición. Si bien puede emplearse cualquier estratificado adecuado, ejemplos de tales estratificados se describen en las Patentes U.S. Núms. 4803104 y 6030701.

Si bien la descripción anterior hace resaltar composiciones expansibles para uso en aplicaciones de automoción, la composición de la invención puede emplearse en un conjunto de aplicaciones prácticamente ilimitado. Ejemplos de tales aplicaciones pueden incluir uno o más de selladores para aeronaves, vehículos de golf, equipo agrícola, buques marinos, un miembro aislante, un sellador residencial o industrial, entre otras aplicaciones. Las composiciones de la invención pueden extruirse, bombearse a una localización deseada, aplicarse por pulverización, conformarse previamente (v.g. moldearse por inyección), entre otros métodos de utilización de los selladores.

Los ejemplos que siguen se proporcionan para ilustrar y no limitar el alcance de la invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas. Los porcentajes en estos ejemplos son porcentajes en peso (%).

Ejemplo 1

Se preparó una composición por combinación de 100 partes por 100 partes de resina (phr) de polímero base (Bynel™ 3860 suministrado por la DuPont Company), 1,5 phr de aceite de proceso basado en hidrocarburos (Tufflo® 500 WsChem-Hall Inc.), 6,7 phr de resina hidrocarbonada PiccoTac®, 0,7 phr libras TMTD™ suministrado por AkroChem, y 10 phr de agente de expansión (6,7 phr de Celogen OT y 3,3 phr de Celogen 765), 0-1 phr de peróxido suministrado por AkroChem.

Ejemplo 2

Se preparó una composición por pulverización de 100 phr de polímero base (Bynel™ 3860 suministrado por la DuPont Company), 20 phr de copolímero de etileno (Primacor 5990 suministrado por Dow Chemical), 12 phr de agente de expansión (8 phr de Celogen OT y 4 phr de Celogen 765), 8 phr de resina hidrocarbonada y 0,8 phr de TMTD™ (suministrado por AkroChem), y 0,5 libras (0,227 kg) de BIK-OT (suministrado por Uniroyal Chemical Company), 0-1 phr de peróxido suministrado por AkroChem.

Ejemplo 3

Se preparó una composición sustancialmente igual que la descrita en el Ejemplo 2, con la excepción de que se añadieron 0,04 phr de colorante (suministrado por AkroChem).

Ejemplo 4

Las composiciones de los Ejemplos 1-3 se prepararon mezclando el polímero base y, en caso de estar presente, 14% de polímero suplementario (Primacor™, polímero etileno-ácido acrílico) juntos en un mezclador de dispersión Baker-Perkin. Se añadieron al mezclador aproximadamente 3,5 libras (1,588 kg) (0,97%) del aceite de procesamiento ligero mencionado anteriormente, y se mezcló durante 5 a 10 minutos. Se añadieron al mezclador 0-2% de agente de curado (TMTD™ de disulfuro de tetrametiluram) y agente de expansión (Celogen™ 765), y la combinación se mezcló durante 3 a 5 minutos. Se añadió el aceite de procesamiento restante y se continuó la mezclado durante 3-5 minutos. Se añadieron al mezclador un colorante azul y agente de expansión adicional (Celogen™ OT) y se mezcló durante 3 a 10 minutos.

ES 2 273 734 T3

Los agentes de expansión mencionados anteriormente se habían tratado previamente con 10-28% de un aglomerante nafténico suministrado por PolyChem o ElastoChem. Los agentes de expansión tratados previamente poseían al menos aproximadamente 90% de la actividad de los agentes de expansión sin tratar.

- 5 La composición mixta comprendía pelets o partículas de polímero base revestidas de modo sustancialmente uniforme. La composición no tiene características sensibles de desprendimiento de polvo.

Ejemplo 5

- 10 Las composiciones del Ejemplo 4 se suministran en envases de 18,9 l (5 galones) a 227 l (500 libras). La composición se conforma luego mediante moldeo por inyección en un aparato de moldeo por inyección Boy 30 Ton o Toyo Model No. TM200 para formar una pieza moldeada por inyección. El artículo moldeado por inyección o extruído se hornea a una temperatura de aproximadamente 149-204°C (300 a 400°F). El horneado causa a su vez que el agente de expansión comprendido dentro del artículo se vuelva activo expandiendo con ello el volumen del artículo al menos en un 600%.

Ejemplo 6

- 20 Las composiciones del Ejemplo 4 se suministran a un extrusor. La composición se extruye para formar una estructura de hoja. La composición se extruye mediante un extrusor 12/1 que se ha modificado para incluir un tornillo de compresión de vuelo. A continuación se reseñan los parámetros de extrusión: tasa de alimentación 82 kg (180 libras)/hora, temperatura de alimentación 71°C (160°F), temperatura de la sección de compresión 93°C (200°F); y temperatura del cabezal/matriz 220°C (220°F). El artículo extruído se expande por calentamiento.

Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 2 con la excepción de que se reemplazó el copolímero de etileno con 8-20 phr de polímero de polibutadieno. El polibutadieno fue suministrado por JSR Corp.

Ejemplo 8

(No perteneciente a la invención)

- 35 Este ejemplo describe la fabricación de una composición moldeada por inyección que se empleó como reforzante en un travesaño de intrusión en el interior de una puerta de automóvil de pasajeros. Los componentes de la composición se indican en la Tabla siguiente.

TABLA

40

<u>Suministrador</u>	<u>Material</u>	<u>Phr</u>
Ameripol-Synpol	Caucho SBR	100
Petrolite	Adyuvante de proceso	87,5
Exxon	Resina hidrocarbonada	6,3
DuPont	Resina EVA	300
PolyChem	Agente de soplado	21,8
AtoChem	Peróxido	6,3
AkroChem	TMTD	6,3
Cabot	Negro de carbono	1,9
Mozel	Carga	100

65

La composición expansible por calentamiento se mezcló en una cuchilla de dispersión de laboratorio (Baker-Perkins). La composición mixta se moldeó por inyección en un molde de una sola cavidad que tenía la forma que se ilustra sustancialmente en las Figuras 1A y 1B.

ES 2 273 734 T3

El artículo moldeado por inyección se localizó o se sujetó con clips alrededor de un travesaño de intrusión. El travesaño se introdujo en una cámara de horno con aire forzado y se expuso a una temperatura de aproximadamente 325°F (163°C) durante un período de 20 minutos. La composición se expandió entre el travesaño y un miembro de acero adyacente (que representaba la porción interior de un revestimiento de puerta de automóvil). La composición se adhería a la porción interior del revestimiento de la puerta así como al travesaño de intrusión, reduciendo con ello la movilidad del panel. Por la reducción de la movilidad del panel, la composición de la invención reduce el ruido causado por vibraciones, y mejora la resistencia de la puerta, entre otras propiedades deseables.

Los Ejemplos 9-11 muestran composiciones moldeables por inyección que se fabricaron de acuerdo con el método del Ejemplo 8.

Ejemplo 9

NOMBRE COMERCIAL	COMPONENTE	CANTIDAD
Bynel 3860	Copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico	100 phr
PiccoTac B	Resina hidrocarbonada	6,7 phr
Tufflo 500	Aceite de proceso hidrocarbonado	1,5 phr
TMTD	Disulfuro de tetrametiltiuram	0,7 phr
Celogen OT	Agente de expansión de hidrazida	6,7 phr
Celogen 765	Agente de expansión	3,3 phr

Ejemplo 10

NOMBRE COMERCIAL	COMPONENTE	CANTIDAD
Bynel 3860	Copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico	100 phr
Primacore 5990	Copolímero de etileno modificado con ácido	100 phr
PiccoTac D	Resina hidrocarbonada	0-20 phr
Tufflo 500	Aceite de proceso hidrocarbonado	6-8 phr
TMTD	Tetrametiltiuram	0-1,8 phr
Peróxido	Producto comercial	0-1 phr
Celogen OT	Agente de expansión	0-1 phr
Celogen 765	Agente de expansión	6-8 phr
Bik-OT	Agente de expansión	0-4 phr

ES 2 273 734 T3

Ejemplo 11

(No perteneciente a la invención)

5

10

15

20

25

30

NOMBRE COMERCIAL	COMPONENTE	CANTIDAD
SBR 1009	Estireno-butadieno	46,2 phr
Primocor 5990	Copolímero de etileno modificado con ácido	30,1 phr
SBR 1205	Estireno-butadieno	23,1 phr
Elvax 260	Etileno-acetato de vinilo	100 phr
RB 8101,2	Polibutadieno	76,9 phr
Cera 195	Cera tratada con arcilla	33,8 phr
Resina 7312	Resina hidrocarbonada	3,8 phr
QW200	Carbonato de calcio	61,5 phr
Negro de carbono	Peróxido orgánico	3,8 phr
TMTDT	Disulfuro de tetrametiltiuram	5,4 phr
Celogen OT	Hidrazida	15,4 phr

El Ejemplo 12 ilustra una composición moldeable que se fabricó de modo que poseyera la configuración ilustrada en la Figura 6.

35

Ejemplo 12

(No perteneciente a la invención)

40

45

50

55

60

65

Nombre del material	Suministrador	Cantidad	% peso	Tipo de material
SBR 1009	Ameripol-Synpol	165	30,05	Caucho estireno-butadieno
Nordel IP4725	DuPont-Dow	150	27,32	Caucho etileno-propileno
RT2730 (APAO)	Huntsman	100	18,21	Poli-alfa-olefina
MV 2514	Exxon	50	9,11	Etileno-acetato de vinilo
Gilsonite Multi-Grade	Lexco	15	2,73	Resina hidrocarbonada

ES 2 273 734 T3

Carbon Black Regal 300	Cabot	2	0,36	Negro de carbono
Celogen AZ180	Uniroyal	50	9,11	Azodicarbonamida
Superfine sulfur	AkroChem	5	0,91	Azufre
Zinc Oxide	Morton-Myers	10	1,82	Óxido de cinc
Industrene R	Barton Sol- vents	2	0,36	Ácido esteárico
		549		

La composición expansible por calentamiento del Ejemplo 12 se mezcló en un mezclador Baker-Perkin de laboratorio con una paleta de dispersión. Se utilizó el procedimiento de mezcla siguiente.

Se mezclaron caucho SBR, caucho EPDM, resina EVA, y aproximadamente 1/3 de la APAO. Se dejó que la mezcla alcanzara una temperatura de 140°F (60°C), y se mezcló hasta homogeneidad. Se paró el mezclador, y se añadieron la Gilsonita, el óxido de cinc, el ácido esteárico, el agente de soplado, el azufre, el negro de carbono y el resto de la APAO.

La composición se mezcló hasta homogeneidad, y alcanzó una temperatura de mezcla de aproximadamente 68°C (155°F). La composición mixta se extruyó y se cortó a troquel en la forma de configuración que se ilustra en la Figura 6.

El artículo conformado se ubicó en la abertura de un raíl de bastidor tubular de acero 1x2. El raíl de bastidor se introdujo en una cámara de horno con aire forzado y se expuso a una temperatura de aproximadamente 196°C (385°F) durante un período de 20 minutos. La composición se expandió y llenó el interior del raíl de bastidor. La composición se adhería a la porción interior de los raíles.

ES 2 273 734 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición no expandida que comprende una combinación que comprende un polímero base de copolímero de etileno modificado, al menos un agente de expansión, al menos una resina hidrocarbonada y al menos un agente de curado, en donde dicha composición está sustancialmente exenta de compuestos ionómeros.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la cual el polímero base de copolímero de etileno modificado comprende aproximadamente 50 a aproximadamente 90% en peso de la composición, con preferencia aproximadamente 55% en peso a aproximadamente 84% en peso.
- 15 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la cual dicha composición se ha moldeado por inyección.
- 20 4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual la composición comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por colorantes, promotores de adherencia, cargas, agentes de curado UV y plastificantes.
- 25 5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente al menos un polímero suplementario.
- 30 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la cual el agente de expansión es un agente de expansión de hidrazida.
- 35 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la cual el agente de expansión comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por p,p'-oxibis(benceno-sulfonil-hidrazida) y difenilozida-4,4'-disulfonohidrazidas.
- 40 8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la cual el agente de curado es un agente de curado que contiene azufre.
- 45 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la cual el agente de curado comprende disulfuro de tetrametiluram.
- 50 10. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente al menos un aceite de procesamiento.
- 55 11. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la cual la resina hidrocarbonada comprende una resina hidrocarbonada alifática.
- 60 12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la composición comprende adicionalmente un copolímero etileno-ácido acrílico.
- 65 13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la composición se expande al menos 500% cuando se expone a una temperatura de al menos aproximadamente 149°C (300°F).
14. Una composición expansible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que está formada en una forma predeterminada y comprende adicionalmente al menos un sujetador y que define al menos una abertura.
15. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la cual el polímero base es un copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico.
16. Uso de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 como sellador para automóviles.

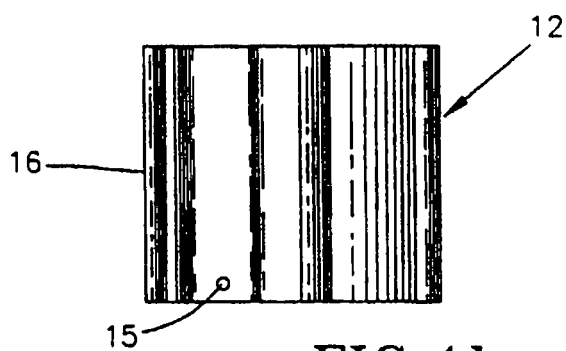
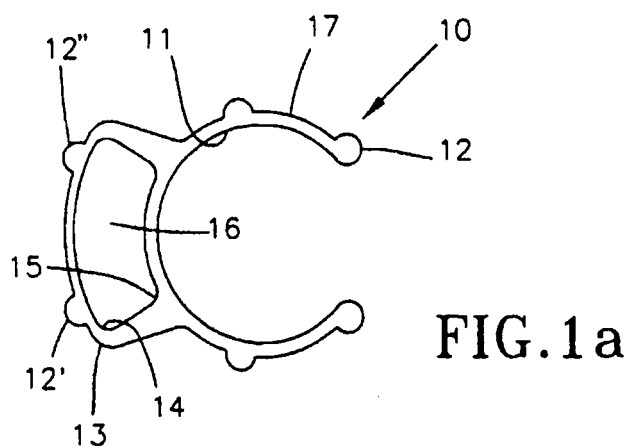


FIG. 1b

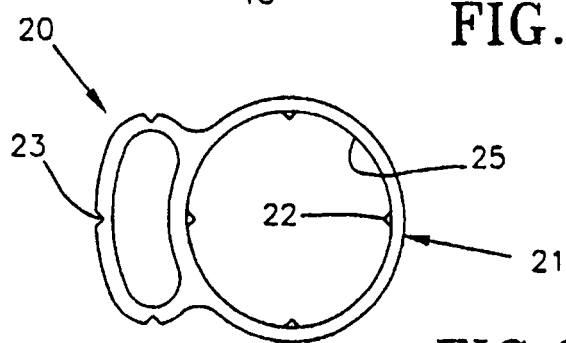


FIG. 2a

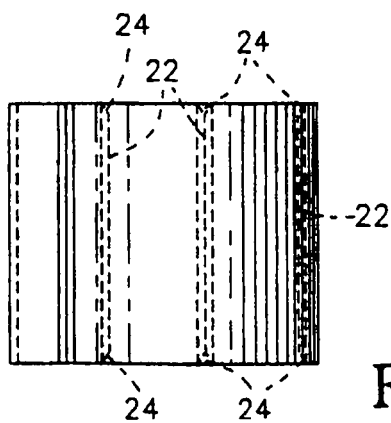


FIG. 2b

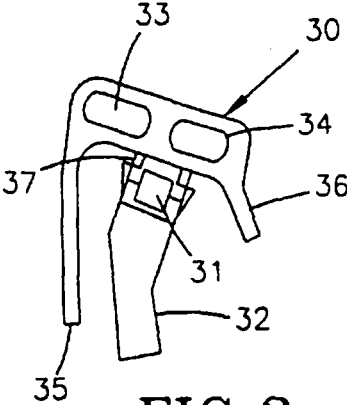


FIG. 3a

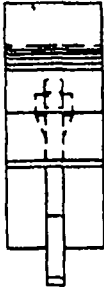


FIG. 3b

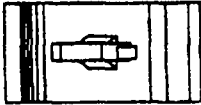


FIG. 3c

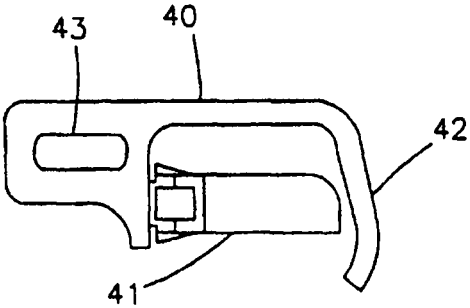


FIG. 4a

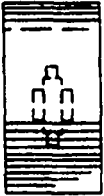


FIG. 4b

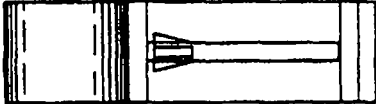


FIG. 4c

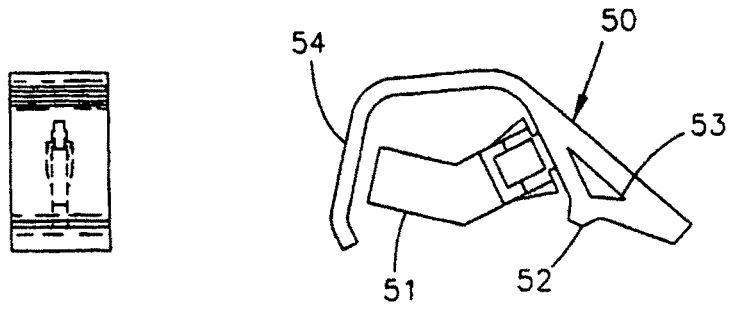


FIG. 5b

FIG. 5a

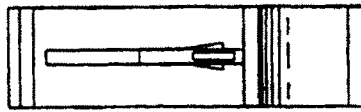


FIG. 5c

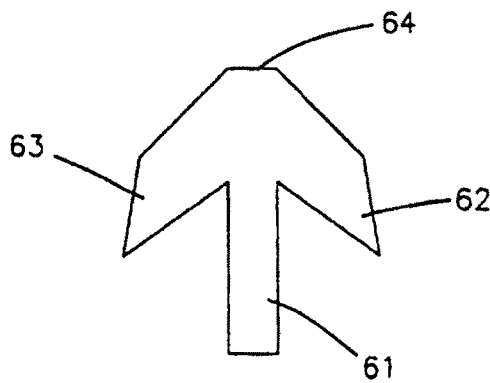


FIG. 6