

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 501**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00	(2006.01)
C08J 9/10	(2006.01)
C08K 5/14	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
C08L 31/04	(2006.01)
C08L 33/04	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)
B29C 44/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/EP2013/073537**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079723**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13792877 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2922900**

54 Título: **Preparaciones térmicamente expansibles**

30 Prioridad:

20.11.2012 DE 102012221192

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

05.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOHLSTRUNG, RAINER y
YAMADA, TAKEHITO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 645 501 T3

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

DESCRIPCIÓN

Preparaciones térmicamente expansibles

- 5 La presente solicitud se refiere a una preparación térmicamente expansible que contiene un copolímero binario reticulable peroxídicamente especial, un polímero a base de uno o varios monómeros diénicos, así como un terpolímero especial, piezas de estanqueidad para obturar cavidades que contienen esta preparación, a un procedimiento para la producción de tales piezas de estanqueidad, así como un procedimiento para la obturación de cavidades en componentes usando tales piezas de estanqueidad.
- 10 Los aviones y las piezas de vehículos modernos presentan una pluralidad de cavidades que se deben obturar para evitar la penetración de humedad y suciedad, ya que las mismas pueden conducir a la corrosión en las correspondientes piezas de carrocería desde el interior. Esto se aplica en particular a construcciones de carrocería autoportantes modernas, en las que una construcción pesada de bastidor se sustituye por armazones de bastidor ligeros, de estructura firme de los perfiles de cavidad prefabricados. Debido al sistema, tales construcciones presentan una serie de cavidades que se deben obturar contra la penetración de humedad y suciedad. Tales obturaciones adicionalmente sirven para evitar la transmisión de sonidos propagados por el aire en tales cavidades y reducir, por tanto, ruidos desagradables debidos a la marcha del motor y al viento y aumentar, por tanto, la comodidad de viaje en el vehículo.
- 15
- 20 Tales piezas de bastidor y carrocería que contienen cavidades se pueden prefabricar, por ejemplo, a partir de componentes de semicarcasa que se ensamblan en un momento posterior mediante soldadura, remachado, roblonado y/o adhesión hasta dar el perfil hueco cerrado. En el caso de una forma constructiva de este tipo, como consecuencia, la cavidad en el estado temprano de producción de una carrocería de vehículo es fácilmente accesible, de tal modo que las piezas de estanqueidad de obturación y de amortiguación acústica, en esta fase de la producción en fábrica, se pueden fijar mediante enganche mecánico, mediante inserción en dispositivos de sujeción correspondientes, perforaciones o mediante soldadura. Además, tales perfiles huecos se pueden producir a partir de materiales de acero, aluminio o plástico en el procedimiento de extrusión, mediante hidroformación, mediante procedimientos de moldeo a presión o embutición. Las cavidades resultantes ya solo son accesibles a través de las aberturas de corte transversal en el extremo de estos perfiles.
- 25
- 30 Las piezas de estanqueidad que provocan un efecto de obturación y/o acústico en tales cavidades se denominan con frecuencia "pillar filler", "baffles" o "acoustic bafflers". Por norma general consisten por completo en cuerpos de moldeo térmicamente expansibles o en cuerpos de moldeo que contienen un soporte y preparaciones poliméricas expansibles en su zona periférica.
- 35
- Estas piezas de estanqueidad se fijan en la producción en fábrica mediante enganche, engrapado, enrosado o soldadura a las estructuras constructivas abiertas. Después del cierre de las estructuras constructivas en la producción en fábrica y los demás pretratamientos de la carrocería se aprovecha entonces el calor de proceso de los hornos para el curado del esmaltado por inmersión catódica para desencadenar la expansión de la parte expansible de la pieza de estanqueidad y obturar, con ello al corte transversal de la cavidad.
- 40
- Tanto la estructura y la geometría de tales piezas de estanqueidad como la composición de las preparaciones térmicamente expansibles a este respecto son parámetros que en tiempos recientes se han continuado optimizando.
- 45
- Habitualmente se usan piezas de estanqueidad que se componen de una masa térmicamente expansible y un material de soporte y que están adaptadas individualmente en su geometría al cuerpo hueco que se debe amortiguar.
- 50
- Ya que la fabricación de piezas de estanqueidad de dos componentes de material de soporte y masa expansible es muy compleja, desde hace ya tiempo existe la necesidad de desarrollar piezas de estanqueidad que, incluso sin la presencia de una estructura de soporte, obturen la cavidad de manera fiable sin verterse durante el endurecimiento.
- 55
- Al mismo tiempo existe la necesidad de poner a disposición espumas con elevados índices de expansión a partir de las cuales se puedan conformar piezas de estanqueidad que se puedan emplear de forma universal, de forma ideal sin material de soporte, que gracias a la gran expansión estén en disposición de obturar de forma fiable cavidades con diferentes geometrías.
- 60
- Así, por ejemplo, el documento WO-A1-2001/30906 trata de masas térmicamente expansibles autoportantes y propone que las masas antes de la expansión contengan al menos un polietileno modificado, al menos un agente expansor de hidrazida, al menos una resina de hidrocarburo y al menos un endurecedor que contiene azufre. Los agentes de acuerdo con este documento se caracterizan por índices de expansión de hasta el 1000 %.
- 65
- Además, en el documento WO-A1-2008/034755 se propone preparar masas que puedan endurecer térmicamente con elevados índices de expansión a partir de al menos un termoplástico funcionalizado con anhídrido, un

endurecedor latente funcionalizado con amina y al menos un agente expansor latente que se emplean preferentemente con un material de soporte.

5 El objeto de la presente invención era poner a disposición masas térmicamente expansibles que trabajasen sin soporte y que presentasen, al mismo tiempo, elevados índices de expansión, de tal manera que las piezas de estanqueidad fabricadas a partir de estas masas se pudieran emplear de forma universal en distintas estructuras con cavidades.

10 Además, las masas de acuerdo con la invención deben estar a la altura de las exigencias del proceso de endurecimiento en la industria automovilística, que tiene lugar habitualmente durante el paso del vehículo producido a través del horno para el endurecimiento del esmaltado de inmersión catódico.

15 En el caso de un endurecimiento de este tipo existe el problema de que no se calientan todas las partes del vehículo en el horno de endurecimiento a la misma temperatura. Así, algunas zonas durante el endurecimiento pueden aproximarse más a la fuente de calentamiento y, por tanto, estar expuestas a mayores temperaturas (“sobre cochura”).

20 Por otro lado, otras zonas debido a la construcción pueden estar apantalladas frente al calor y no alcanzar la temperatura óptima de endurecimiento (“infracochura”). Así, en particular las zonas en las cavidades estructurales con frecuencia están apantalladas por gruesas paredes de metal y, a causa de la masa que las circunda, no se calientan hasta las temperaturas óptimas, es decir, estas zonas alcanzan, si es que lo hacen, solo brevemente temperaturas máximas que entonces la mayoría de las veces también se encuentran todavía claramente por debajo de las condiciones óptimas. Por consiguiente es ventajoso que las preparaciones térmicamente expansibles tengan tal naturaleza, que se expandan con suficiente intensidad a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y también con diferentes tiempos de endurecimiento y que en particular a mayores temperaturas no vuelvan a colapsar sobre sí mismas. Los medios del estado de la técnica hasta ahora no han podido cumplir por completo con todas las exigencias a tales piezas de estanqueidad.

30 Ahora se ha encontrado que las preparaciones térmicamente expansibles que contienen un copolímero binario peroxidicamente reticulable especial, un polímero a base de uno o varios monómeros diénicos y adicionalmente un terpolímero especial cumplen las exigencias planteadas a tales preparaciones térmicamente expansibles en un alto grado. Las preparaciones de acuerdo con la invención presentan una gran firmeza durante el calentamiento del material necesario para el endurecimiento/la expansión y posibilitan, por tanto, también la consecución de elevados grados de expansión, dado el caso incluso prescindiendo de cualquier tipo de material de soporte sin que las preparaciones se deslicen o vuelquen hacia abajo bajo la influencia de la gravedad desde el punto de introducción.

35 Por tanto, un primer objeto de la presente invención son preparaciones térmicamente expansibles que contienen, con respecto a la masa total de la composición térmicamente expansible,

- 40 (a) al menos el 40 % en peso de al menos un copolímero reticulable peroxidicamente, que contiene al menos una unidad monomérica seleccionada de acetato de vinilo, ácidos (met)acrílicos y sus derivados, presentando el copolímero binario un índice de fluidez de como máximo 3 g/10 min, que se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1133 y con una carga de ensayo de 2,16 kg y una temperatura de ensayo de 190 °C,
- 45 (b) del 0,2 al 2 % en peso de al menos un peróxido,
- (c) del 5 al 18 % en peso de al menos un agente expansor químico, así como
- (d) del 2 al 20 % de al menos un polímero a base de uno o varios monómeros diénicos, que presenta un índice de fluidez de al menos 2 g/10 min, que se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1133 y con una carga de ensayo de 2,16 kg y una temperatura de ensayo de 150 °C, y
- 50 (e) al menos un terpolímero a base de al menos un primer monómero, seleccionado de los hidrocarburos mono- o poliinsaturados, y al menos un segundo monómero seleccionado de los ácidos (met)acrílicos y sus derivados.

55 Un primer componente esencial para la invención es el componente binario reticulable peroxidicamente, que contiene al menos una unidad monomérica seleccionada de acetato de vinilo, ácidos (met)acrílicos y sus derivados, con un índice de fluidez de como máximo 3 g/10 min. El experto en la materia denomina “reticulables peroxidicamente” los polímeros en los que, mediante la acción de un iniciador radicalario, se puede sustraer un átomo de hidrógeno de la cadena principal o de una cadena secundaria, de tal manera que queda un radical que actúa sobre otras cadenas de polímero en una segunda etapa de reacción. Por “copolímeros binarios” de acuerdo con la invención se entienden todos los copolímeros que surgen de una reacción de polimerización de dos monómeros distintos uno de otro. Evidentemente, en este caso de acuerdo con la invención deben quedar comprendidos también los polímeros en cuya cadena de polímero están incorporados otros monómeros, por ejemplo mediante reacciones de degradación o contaminaciones, en cantidades tan pequeñas que los mismos no influyen en las propiedades del copolímero binario.

65 El copolímero binario reticulable peroxidicamente de acuerdo con la invención contiene al menos una unidad monomérica seleccionada de acetato de vinilo, ácidos (met)acrílicos y sus derivados. A este respecto, tal como habitualmente, el prefijo “(met)” delante de “acrilato” quiere decir que en el caso de estos monómeros se puede tratar

tanto de ácidos acrílicos y/o sus derivados como de ácidos metacrílicos y/o sus derivados. Son unidades monoméricas particularmente preferentes de este grupo el acetato de vinilo, acrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato 2-etilhexilo. El acetato de vinilo de acuerdo con la invención es un representante particularmente preferente de este grupo.

5 El segundo monómero del copolímero binario de acuerdo con la invención (a) está seleccionado preferentemente de los alquenos. El etileno es un segundo monómero particularmente preferente del copolímero binario (a) en el sentido de la presente invención.

10 En una primera forma de realización preferente, el al menos un copolímero binario reticulable peroxidicamente está seleccionado de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo funcionalizados, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo funcionalizados, copolímeros de etileno-acrilato de metilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico y copolímeros de etileno-acrilato de 2-etilhexilo.

15 A este respecto por un "copolímero funcionalizado" se entiende de acuerdo con la invención un copolímero que está dotado de grupos hidróxido, grupos carboxi, grupos anhídrido, grupos acrilato y/o grupos metacrilato de glicidilo adicionales, preferentemente en los extremos de la cadena.

20 En el sentido de la presente invención son particularmente ventajosos copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de butilo, así como sus derivados funcionalizados. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, en particular los representantes que no presentan funcionalización alguna, de acuerdo con la invención pueden ser muy particularmente preferentes.

25 Además, los copolímeros binarios reticulables peroxidicamente de acuerdo con la invención se caracterizan por un índice de fluidez de como máximo 3 g/10 min. El índice de fluidez de los polímeros reticulables peroxidicamente se determina de acuerdo con la invención en un aparato de medición de índice de fluidez, en el que el polímero se funde a 190 °C en un cilindro calentable y se presiona bajo una presión generada por la carga de aplicación (2,16 kg) a través de una tobera normalizada definida (norma DIN EN ISO 1133). La masa saliente se establece como función del tiempo.

30 Los polímeros reticulables peroxidicamente, en particular un copolímero de etileno-acetato de vinilo dado el caso funcionalizado, con un índice de fluidez de 0,05 g a 2,5 g/10 min, en particular de 0,1 g a 2,0 g/10 min, de acuerdo con la invención son particularmente preferentes.

35 Las preparaciones térmicamente expansibles que contienen al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo con una proporción de acetato de vinilo del 9 al 22 % en peso, en particular del 15 al 20 % en peso, de forma particularmente preferente del 17,5 al 19 % en peso, con respecto a la masa total del copolímero binario, de acuerdo con la invención son particularmente preferentes.

40 Las preparaciones térmicamente expansibles contienen de acuerdo con la invención al menos el 40 % en peso de al menos uno o varios de los copolímeros binarios reticulables peroxidicamente (a) de acuerdo con la invención. Las preparaciones térmicamente expansibles que contienen del 50 al 80 % en peso, en particular del 58 al 62 % en peso de al menos uno o varios de los copolímeros binarios reticulables peroxidicamente (a), en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible, se prefieren en particular.

45 Como un segundo componente esencial para la invención, las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención contienen al menos un peróxido. De acuerdo con la invención se prefieren en particular los peróxidos orgánicos, tales como por ejemplo peróxidos de cetona, diacilperóxidos, perésteres, peracetales e hidroperóxidos. Se prefieren en particular por ejemplo hidroperóxido de cumilo, peróxido de t-butilo, bis(terc-butilperoxi)-diisopropilbenceno, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxidicarbonato de di-alquilo, diperoxicetales (por ejemplo 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano), peróxidos de cetona (por ejemplo peróxidos de metiletilcetona) y peroxi-n-butyl-valeratos de 4,4-di-terc-butilo.

50 De acuerdo con la invención se prefieren en particular los peróxidos disponibles en el mercado por ejemplo por las empresas Akzo Nobel y Pergan GmbH, tales como 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hex-3-ina, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de terc-butilcumilo, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de butilo, peroxi-2-etilhexil carbonato de terc-butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo, di(4-metilbenzoi) peróxido y peróxido de dibenzoilo.

55 Además ha resultado ventajoso de acuerdo con la invención que los peróxidos empleados en esencia sean inertes a temperatura ambiente y no se activen hasta el calentamiento a mayores temperaturas (por ejemplo, con calentamiento a temperatura entre 130 °C y 240 °C). De acuerdo con la invención es particularmente ventajoso que el peróxido empleado a 65 °C presente una semivida de más de 60 minutos, es decir, que después de un calentamiento de la preparación térmicamente expansible que contiene el peróxido a 65 °C durante 60 minutos se ha

descompuesto menos de la mitad del peróxido empleado. De acuerdo con la invención pueden ser particularmente preferentes los peróxidos que presentan a 115 °C una semivida de 60 minutos.

5 De acuerdo con la invención puede ser particularmente preferente emplear como peróxido di(terc-butilperoxi isopropil)benzeno, el mismo está disponible en el mercado por ejemplo con las denominaciones comerciales Perkadox[®] 14-40 B-PD o Perkadox[®] 14-40 K PD de la empresa Akzo Nobel, o con la denominación comercial Peroxan[®] BIB 40 GS o Peroxan[®] BIB 40 P de la empresa Pergan.

10 En otra forma de acuerdo con la invención así mismo puede ser preferente emplear peróxido de dicumilo, tal como se comercializa por ejemplo con las denominaciones comerciales Perkadox[®] BC 40 K PD, Perkadox[®] BC 40BGR DD o Perkadox[®] BC 40 B PD de la empresa Akzo Nobel o con las denominaciones comerciales Peroxan[®] DC 40 GS, Peroxan[®] DC 40 P o Peroxan[®] DC 40 PK de la empresa Pergan. El empleo de peróxido de dicumilo puede ser muy particularmente preferente de acuerdo con la invención.

15 Además, de acuerdo con la invención es ventajoso que el al menos un o los peróxidos se emplean en una forma aplicada sobre un soporte inerte sólido, tal como por ejemplo carbonato de calcio y/o sílice y/o caolín.

20 El al menos un o los peróxidos están contenidos en las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención en una cantidad del 0,2 al 2 % en peso, preferentemente en una cantidad de 0,3 al 1 % en peso, en particular en una cantidad del 0,4 al 0,6 % en peso, en cada caso determinada como contenido en sustancia activa en peróxido con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible.

25 Como tercer componente esencial para la invención, las preparaciones térmicamente expansibles contienen al menos un agente expansor químico.

Por un agente expansor químico se entiende de acuerdo con la invención los compuestos que se descomponen bajo la acción de calor y a este respecto liberan gases.

30 Son ejemplos de agentes expansores químicos adecuados compuestos azoicos, compuestos de hidrazida, compuestos nitroso y compuestos de carbazida, tales como, por ejemplo, azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida (ADCA), di-nitroso-pentametilentetramina, 4,4'-oxibis(hidrazida de ácido benzenosulfónico) (OBSH), azociclohexilnitrilo, azodiaminobenceno, benceno-1,3-sulfonil hidrazida, azida de calcio, 4,4'-difenildisulfonil azida, difenil-sulfon-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida, trihidrazinotriazina, p-toluenosulfonilhidrazida y p-toluenosulfonilsemicarbazida. De acuerdo con la invención ha resultado preferente el empleo de azodicarbonamida y/o hidrazida de ácido sulfónico. Son hidrazidas de ácido sulfónico preferentes en particular 4,4'-oxibis (hidrazida de ácido benzenosulfónico) (OBSH), hidrazida de ácido benceno-1,3-sulfónico e hidrazida de ácido 4-metilbenzenosulfónico. De acuerdo con la invención, la azodicarbonamida es un agente expansor químico muy particularmente preferente.

40 De acuerdo con la invención puede ser preferente que las preparaciones térmicamente expansibles contengan un primer agente expansor que se activa ya por debajo de 140 °C y un segundo agente expansor que no se activa hasta temperaturas por encima de 160 °C. De acuerdo con la invención han resultado ventajosas preparaciones que contienen un contenido en agentes expansores químicos del 5 al 18 % en peso, en particular del 7 al 15 % en peso, muy en particular del 9 al 13 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible.

50 Los agentes propulsores químicos de acuerdo con la invención se pueden emplear ventajosamente en combinación con activadores y/o aceleradores, tales como por ejemplo compuestos de cinc (por ejemplo, óxido de cinc, estearato de cinc, di-toluenosulfonato de cinc, di-benzenosulfonato de cinc), óxido de magnesio y/o ureas (modificadas). De acuerdo con la invención se prefieren en particular los compuestos de cinc, en particular óxido de cinc.

55 A este respecto de acuerdo con la invención el hecho de si los agentes expansores se emplean ya en forma activada o si las preparaciones térmicamente expansibles adicionalmente al agente expansor contienen un correspondiente activador y/o acelerador tal como, por ejemplo, óxido de cinc no desempeñan ningún papel esencial.

60 Ha resultado particularmente ventajoso que las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención contengan los activadores y/o aceleradores, en particular los compuestos de cinc, muy en particular el óxido de cinc, en una cantidad del 0 al 15 % en peso, en particular del 0,2 al 5 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 1 al 3 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible.

65 Además han resultado ventajosas las preparaciones que presentan un contenido de azodicarbonamida ya activada del 5 al 18 % en peso, en particular del 7 al 15 % en peso, muy en particular del 9 al 13 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible, presentando la azodicarbonamida activada

empleada un contenido en activadores del 1 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad de azodicarbonamida activada.

5 Como cuarto constituyente esencial para la invención, las preparaciones térmicamente expansibles contienen al menos un polímero a base de uno o varios monómeros diénicos.

10 A pesar de que en principio con respecto a los monómeros diénicos no existe ningún tipo de limitación, de acuerdo con la invención ha resultado ventajoso que se emplee un polímero a base de al menos un monómero de alcadieno. Los homopolímeros a base de un monómero diénico de acuerdo con la invención pueden ser polímeros (d) particularmente preferentes.

15 A pesar de que en la regla se prefiere el empleo de polímeros no funcionalizados (d), los polímeros (d) en casos excepcionales desde luego pueden estar funcionalizados también con grupos hidróxido, grupos carboxi, grupos anhídrido, grupos acrilato y/o grupos metacrilato de glicidilo adicionales, y preferentemente en los extremos de la cadena.

20 Los monómeros diénicos particularmente preferentes de acuerdo con la invención son 1,2-butadieno, 1,3-butadieno así como isopreno. De acuerdo con la invención son monómeros diénicos muy particularmente preferentes 1,3-butadieno e isopreno.

25 Además han resultado preferentes de acuerdo con la invención los polímeros (d) que presentan una masa molar media de al menos 30.000 g/mol. Los polímeros (d) con una masa molar media de al menos 50.000 g/mol pueden ser particularmente preferentes de acuerdo con la invención. Por masa molar media de polímeros en este contexto se entiende la masa molar promedio en peso (M_w) que se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con poliestireno como patrón.

30 Se pueden obtener propiedades particularmente ventajosas cuando el polímero (d) está seleccionado del grupo formado por los homopolímeros de polibutadieno, los homopolímeros de poliisopreno, así como los copolímeros de butadieno-isopreno. Así las preparaciones de acuerdo con la invención que presentan estos polímeros (d) se caracterizan por un buen comportamiento de inyección en el moldeo por inyección, una buena firmeza, así como un menor vertido durante el endurecimiento.

35 Además de acuerdo con la invención se prefiere que el polímero (d) contenga 1,3-butadieno como constituyente monomérico.

Además se prefieren de acuerdo con la invención los polibutadienos a base de 1,3-butadieno que presentan al menos el 90 % en moles de enlaces 1,2. De acuerdo con la invención, tales polibutadienos se denominan también 1,2-polibutadienos.

40 Así mismo puede ser preferente que el polímero (d) tenga estructura sindiotáctica. El 1,2-polibutadieno sindiotáctico es un polímero (d) muy particularmente preferente en el sentido de la presente invención.

45 Además, de acuerdo con la invención se prefiere en particular que el componente (d) sea sólido a temperatura ambiente. A este respecto se denominan (sólidos) los polímeros de acuerdo con la invención cuando la geometría de estos polímeros no se deforma bajo la influencia de la gravedad a la temperatura indicada en el intervalo de 1 hora, en particular en el intervalo de 24 horas. De acuerdo con la invención se emplean los polímeros a base de uno o varios monómeros diénicos que presentan un índice de fluidez de al menos 2 g/10 min, en particular de 2 a 10 g/10 min, muy en particular de 3 a 7 g/10 min. El índice de fluidez del componente (d) se determina de acuerdo con la invención en un aparato de medición de índice de fluidez, en el que el polímero se funde a 150 °C en un cilindro calentable y se presiona bajo una carga generada por la carga de aplicación (2,16 kg) a través de una tobera normalizada definida (norma DIN EN ISO 1133). Se establece la masa saliente con función del tiempo. De acuerdo con la invención han resultado ventajosas las preparaciones que contienen un contenido de polímero a base de uno o varios monómeros diénicos del 2 al 20 % en peso, en particular del 3 al 20 % en peso, muy en particular del 4 al 7 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible.

55 Como quinto componente esencial para la invención, las preparaciones térmicamente expansibles contienen al menos un terpolímero a base de al menos un primer monómero, seleccionado de los hidrocarburos mono- o poliinsaturados, y al menos un segundo monómero seleccionado de los ácidos (met)acrílicos y sus derivados.

60 De acuerdo con la invención ha resultado preferente que la primera unidad monomérica del terpolímero sea un hidrocarburo acíclico mono- o poliinsaturado; los alquenos y dienos son representantes particularmente preferentes de este grupo; las unidades monoméricas etileno, propileno, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno e isopreno de acuerdo con la invención son representantes muy particularmente preferentes de este grupo.

65 El segundo comonomero del terpolímero está seleccionado de ácido (met)acrílico y sus derivados. A este respecto, tal como habitualmente, el prefijo "(met)" delante de "acrilato" significa que en el caso de estos monómeros se puede

tratar tanto de ácidos acrílicos y/o éster de ácido acrílico como de ácidos metacrílicos y/o éster de ácido metacrílico. Siempre que el terpolímero de acuerdo con la invención contiene éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico, el componente de alcohol del éster está seleccionado preferentemente de aquellos que contienen de 1 a 6 átomos de C. En particular se pueden emplear éster de metilo, éster de etilo y éster de butilo.

En una forma de realización preferente de la presente invención, el tercer comonomero del componente (e) está seleccionado del grupo formado por estireno, ésteres de ácido glicidil (met)acrílico y anhídrido de ácido maleico.

Por ésteres de ácido glicidil (met)acrílico se entiende de acuerdo con la invención los ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con glicidol (2,3-epoxipropan-1-ol).

De acuerdo con la invención se ha podido conseguir un comportamiento de vertido particularmente bueno cuando se emplean como terpolímero (e)

- estireno-butadieno-ácidos de (met)acrilato,
- estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico,
- etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster de ácido glicidil(met)acrílico y/o
- etilen-éster de ácido (met)acrílico-anhídridos de ácido maleico, tales como en particular etileno-acrilato de etilo-anhídrido de ácido maleico y etileno-acrilato de butilo-anhídrido de ácido maleico.

Incluso cuando el componente (e) se define de acuerdo con la invención como terpolímero, evidentemente deben quedar comprendidos de acuerdo con la invención también los copolímeros que contienen también monómeros adicionales, por ejemplo, de reacciones de degradación o impurezas, en cantidades tan pequeñas que los mismos no influyen en las propiedades de los terpolímeros de acuerdo con la invención.

El empleo de los terpolímeros de acuerdo con la invención en las preparaciones de acuerdo con la invención posibilita una mejor firmeza de las preparaciones durante el calentamiento del material necesario para el endurecimiento/la expansión. Además, sorprendentemente se ha encontrado que el empleo de estos terpolímeros posibilita una expansión uniforme incluso a diferentes temperaturas, es decir, que el grado de expansión de preparaciones que contienen estos terpolímeros en caso de condiciones de infracochara, cochara ideal y sobrecocchara varía con menor intensidad que en el caso de las preparaciones convencionales.

Aparte de los componentes esenciales para la invención, las preparaciones térmicamente expansibles pueden contener en una forma de realización especial al menos un acrilato multifuncional de bajo peso molecular.

Por un "acrilato multifuncional de bajo peso molecular" se entiende de acuerdo con la invención, un compuesto que presenta al menos dos grupos acrilato y que presenta un peso molecular por debajo de 2400 g/mol, preferentemente por debajo de 800 g/mol.

De acuerdo con la invención el resultado ventajoso es en particular los compuestos que presentan dos, tres o más grupos acrilato por molécula.

Los acrilatos difuncionales preferentes son dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de triciclodecano dimetanol, dimetacrilato de 1,10-dodecanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 2-metil-1,8-octanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol y dimetacrilato de polibutilenglicol.

Son acrilatos de bajo peso molecular preferentes con tres o más grupos acrilato triacrilato de glicerilo, hexaacrilato de di-pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol (TMM), tetraacrilato de trimetilolmetano (TMMT), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-(trimetilolpropano) (TMPA), tetraacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), isocianurato de tri(2-acriloxietilo) y trimelitato de tri(2-metacriloxietilo) así como sus derivados etoxilados y propoxilados con un contenido de cómo máximo 35 unidad de OE y/o como máximo 20 unidades de OP.

Las preparaciones térmicamente expansibles que contienen un acrilato multifuncional de bajo peso molecular seleccionado de diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), triacrilato de pentaeritritol (TMM), tetraacrilato de tetrametilolmetano (TMMT), trimetacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-(trimetilolpropano) (TMPA) y tetraacrilato de pentaeritritol son muy particularmente preferentes de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención ha resultado particularmente ventajoso que las preparaciones térmicamente expansibles contengan al menos un acrilato multifuncional de bajo peso molecular seleccionado de diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).

Los acrilatos multifuncionales de bajo peso molecular están contenidos en las preparaciones térmicamente expansibles preferentemente en una cantidad del 0,2 al 2,5 % en peso, en particular del 0,4 al 1,4 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible.

5 Un empleo de los acrilatos multifuncionales de bajo peso molecular ha resultado de acuerdo con la invención particularmente ventajoso para la estabilidad de la espuma resultante cuando las preparaciones térmicamente expansibles contienen poco terpolímero (e) o poco peróxido. En particular en el caso de preparaciones con un contenido en peróxido de como máximo el 1,5 % en peso y/o un contenido en terpolímero de como máximo el 3 % en peso resulta particularmente ventajosa la adición de acrilatos de bajo peso molecular.

10 En el transcurso de los trabajos en los que se basa la presente solicitud se ha podido mostrar no obstante también que las preparaciones térmicamente expansibles se pueden continuar optimizando con respecto a su comportamiento a temperaturas de endurecimiento no óptimas cuando se formulan en esencia exentas de estos acrilatos multifuncionales de bajo peso molecular. Se denominan “en esencia exentas de estos acrilatos multifuncionales de bajo peso molecular” a las composiciones que contienen menos de 0,25 % en peso, en particular, menos de 0,15 % en peso de acrilatos multifuncionales de bajo peso molecular. De acuerdo con la invención pueden ser muy particularmente preferentes las composiciones térmicamente expansibles que están formuladas exentas de acrilatos multifuncionales de bajo peso molecular.

20 En otra forma de realización de la presente invención puede ser preferente que las composiciones térmicamente expansibles contengan además al menos una resina de hidrocarburo.

25 Se denominan “resinas de hidrocarburos” de acuerdo con la invención los polímeros termoplásticos que se pueden obtener de fracciones de petróleo y que presentan una masa molar media de como máximo 2500 g/mol. Las resinas de hidrocarburo con una masa molar media de como máximo 2000 g/mol pueden ser particularmente preferentes de acuerdo con la invención. Como masa molar medida de polímero se entiende en el marco de la presente solicitud por lo general la masa molar promedio en peso. En el marco de la presente invención se puede determinar el peso molecular promedio en peso (M_w) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con poliestireno como patrón. Las resinas de hidrocarburo pueden ser completamente alifáticas o completamente aromáticas o pueden presentar estructuras alifáticas y aromáticas. Además se puede tratar de resinas alifáticas modificadas de forma aromática. En cualquier caso es esencial la compatibilidad con la matriz de polímero. Para esto se pueden emplear productos comerciales tales como por ejemplo Escorez[®]1102, Escorez[®]2173, Escorez[®]2184, Escorez[®]2101, Escorez[®]2105, Novares[®] TK, Novares[®] TL 100, Novares[®] TV, Novares[®] TA, Novares[®] TP, Novares[®] TR, Novares[®] TS, Novares[®] TW, Necires[®] LF 220 y Nevtac[®] 10.

35 Se prefieren en particular de acuerdo con la invención las resinas de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento > 10 °C, preferentemente con un punto de reblandecimiento > 40 °C y en particular con un punto de reblandecimiento > 70 °C.

40 Las resinas de hidrocarburo están contenidas en las preparaciones térmicamente expansibles preferentemente en una cantidad del 0,2 al 25 % en peso, en particular del 5 al 20 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 8 al 15 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expansible.

45 Las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención se caracterizan en particular porque, incluso en el caso de elevados índices de expansión durante el proceso de endurecimiento, no se deslizan bajo la influencia de la gravedad del punto de introducción o no se vuelcan hacia abajo durante la expansión. Más bien se expanden en el lugar en el que se han introducido en la cavidad y se extienden en dirección a las paredes opuestas de la cavidad. Por tanto, de acuerdo con la invención, se prefiere en particular que las preparaciones térmicamente expansibles presenten un índice de expansión de al menos el 1000 %, preferentemente de al menos 1500 %, en particular de al menos el 2000 %. El grado de expansión indicado se refiere, por tanto, al volumen de la masa a temperatura ambiente antes y después de calentamiento durante 30 minutos a una temperatura de activación de 170 °C.

55 Aparte de los constituyentes de acuerdo con la invención, las masas térmicamente expansibles pueden contener también otros componentes habituales, tales como por ejemplo colorantes, cargas y antioxidantes.

60 Como cargas se consideran, por ejemplo, las diversas cretas molidas o precipitadas, carbonatos de calcio-magnesio, talco, grafito, espato pesado, ácidos silícicos o sílice, así como en particular cargas silicáticas, tales como por ejemplo mica, por ejemplo, en forma de clorita o cargas silicáticas del tipo de silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wolastonita. El talco es una carga particularmente preferente.

Las cargas se emplean preferentemente en una cantidad del 0 al 16 % en peso, en particular del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de la totalidad de la preparación térmicamente expansible.

65 Los componentes que otorgan color, en particular los colorantes negros a base de negros de humo, están contenidos en las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención, preferentemente en una

cantidad del 0 al 2 % en peso, en particular del 0,1 al 0,8 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 0,15 al 0,4 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de la totalidad de la preparación térmicamente expansible.

5 Como antioxidantes o estabilizantes se pueden emplear por ejemplo fenoles estéricamente impedidos y/o tioéteres estéricamente impedidos y/o aminas aromáticas estéricamente impedidas, tales como por ejemplo glicol éster de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3-terc-butilfenil)butanoico).

10 Los antioxidantes o estabilizantes están contenidos en las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 al 0,5 % en peso, en particular del 0,1 al 0,3 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de la totalidad de la preparación térmicamente expansible.

15 Las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención preferentemente están formuladas de tal modo que son sólidas a 22 °C. De acuerdo con la invención se denomina, "sólido" una preparación térmicamente expansible cuando la geometría de esta preparación no se deforma bajo la influencia de la gravedad a la temperatura indicada en el intervalo de 1 hora, en particular en el intervalo de 24 horas.

20 Las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante mezcla de los componentes seleccionados en una mezcladora adecuada discrecional como por ejemplo una amasadora, una amasadora de doble Z, una mezcladora interna, una mezcladora de doble tornillo sin fin, una mezcladora continua o una extrusora, en particular una extrusora de doble tornillo sin fin.

25 A pesar de que puede ser ventajoso calentar ligeramente los componentes para facilitar la consecución de una masa homogénea uniforme se debe tener cuidado de que no se alcancen temperaturas que causen una activación del peróxido y/o de la mezcla de agente expansor. La preparación térmicamente expansible resultante se puede llevar a su forma directamente después de su preparación, por ejemplo mediante moldeo por soplado, formación de pellas, procedimientos de moldeo por inyección, procedimientos de moldeo por compresión, procedimientos de troquelado o extrusión.

30 A pesar de que de acuerdo con la invención puede ser preferente preparar la totalidad de la preparación térmicamente expansible, extruir la misma y almacenarla por ejemplo en forma de pellas hasta la producción de las piezas de estanqueidad, además de acuerdo con la invención ha resultado ventajoso formular la preparación térmicamente expansible como agente de dos componentes hasta su conformación térmica.

35 Estos agentes de dos componentes comprenden preferentemente un primer componente que contienen una menor proporción de la cantidad total de polímero reticulable peroxídicamente, así como todos los demás componentes.

40 Este primer componente se puede fabricar y almacenar por separado. Esta separación de la preparación total en dos componentes posibilita una producción optimizada en cuanto a costes de las piezas de estanqueidad, ya que todos los constituyentes críticos están contenidos en la primera formulación que presenta un menor peso que la preparación térmicamente expansible final. Preferentemente están contenidos como máximo el 20 % de la cantidad total del polímero reticulable peroxídicamente en el primer componente. Entonces, el segundo componente contiene la cantidad restante del polímero, así como dado el caso los demás coadyuvantes y aditivos. De acuerdo con la invención puede ser preferente que el segundo componente contenga solo la cantidad residual del polímero.

45 Antes de la producción de las piezas de estanqueidad entonces el agente de dos componentes se puede mezclar entre sí en una máquina de moldeo por inyección con un doble tornillo sin fin e inyectarse a continuación en el molde deseado. Pero de acuerdo con la invención también es posible mezclar en primer lugar el agente de dos componentes hasta dar la preparación térmicamente expansible completa, formar pellas de la misma e inyectar la preparación total en pellas entonces en los moldes en una etapa independiente.

50 La expansión de la preparación térmicamente expansible se realiza mediante calentamiento, calentándose la preparación durante un tiempo determinado a una temperatura determinada que es suficiente para causar la activación del agente expansor, así como del peróxido.

55 Dependiendo de la composición de la preparación y de las condiciones de la línea de fabricación, tales temperaturas habitualmente se encuentran en el intervalo de 130 °C a 240 °C, preferentemente de 150 °C a 200 °C, con un tiempo de permanencia de 10 a 90 minutos, preferentemente de 5 a 60 minutos.

60 En el campo de la construcción de automóviles es particularmente ventajoso que la expansión de las preparaciones de acuerdo con la invención se realice durante el paso del vehículo a través del horno para el endurecimiento del esmaltado de inversión catódico de tal manera que se pueda prescindir de una etapa independiente de calentamiento.

65 Las preparaciones térmicamente expansibles de la presente invención se pueden emplear en un amplio intervalo de aplicaciones de obturación y adhesivo, por ejemplo en el campo de las piezas de estanqueidad para la obturación de

cavidades en vehículos. Pero es concebible también un empleo como adhesivo de relleno inferior, por ejemplo en la zona de la puerta o techo. Para un fin de uso de este tipo, las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención se pueden aplicar mediante extrusión directa. Para las preparaciones se pueden llevar también en forma extruida al lugar de la aplicación y allí, mediante calentamiento del acero, aplicarse por presión y comenzarse a fundir. Como tercera alternativa es concebible también la aplicación como coextruido. En esta forma de realización, de acuerdo con la invención debajo de la propia pieza de moldeo no pegajosa de la preparación térmicamente expansible de acuerdo con la invención se aplica una segunda preparación pegajosa en una capa delgada. Esta segunda capa delgada sirve, en el marco de esta forma de realización, para fijar la pieza de moldeo en la producción en fábrica.

Por consiguiente, las preparaciones térmicamente expansibles son particularmente adecuadas para la producción de piezas de estanqueidad para la obturación de cavidades, es decir, para la producción de piezas que se insertan en las cavidades de vehículos, a continuación se expanden mediante calentamiento y al mismo tiempo se endurecen y, de este modo, obturan en la medida de lo posible por completo la cavidad.

Por consiguiente, un segundo objeto de la presente invención es una pieza de estanqueidad para la obturación de cavidades de un componente que presenta una forma que está adaptada a la cavidad y que presenta una preparación térmicamente expansible de acuerdo con la invención.

A este respecto, por una "forma que está adaptada a la cavidad" se entiende de acuerdo con la invención todas las geometrías de piezas de estanqueidad que aseguran una obturación completa de la cavidad después de la expansión. A este respecto, la forma de la pieza de estanqueidad puede seguir individualmente la forma de la cavidad y presentar correspondientes picos y/o redondeces; en el caso de composiciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención con altos grados de expansión no obstante también la introducción de una cantidad correspondientemente grande en forma variable, por ejemplo en forma de un cordón o de un tramo cortado de material en la cavidad puede ser suficiente para garantizar una obturación completa de la cavidad después de la expansión.

Tales piezas de estanqueidad se producen a partir de las preparaciones térmicamente expansibles de acuerdo con la invención habitualmente mediante técnicas de moldeo por inyección. A este respecto se calientan las preparaciones térmicamente expansibles a temperaturas en el intervalo de 70 a 90 °C y después se inyectan en un molde configurado correspondientemente.

De acuerdo con la invención se prefiere que las piezas de estanqueidad presenten al menos un elemento de fijación que posibilite el anclaje de la pieza de estanqueidad en la cavidad.

En una forma de realización particularmente preferente de este objeto de la presente invención, las piezas de estanqueidad están fabricadas por completo a partir de la preparación térmicamente expansible. Así, la preparación se puede llevar por ejemplo mediante un procedimiento de moldeo por inyección, mediante el troquelado de una placa prefabricada o mediante extrusión a través de una matriz con posterior corte hasta la forma deseada de la pieza de estanqueidad. En esta forma de realización no es necesario el uso de un material de soporte.

En esta forma de realización, los elementos de fijación son parte integral de la pieza de estanqueidad, es decir, los mismos están fabricados así mismo a partir de la preparación térmicamente expansible. Tales elementos de fijación pueden adoptar la forma de una concavidad y contribuir así a que la pieza de estanqueidad permanezca en la cavidad en el lugar previsto para la misma.

Así, los elementos de fijación pueden estar configurados por ejemplo de tal manera que se pueden introducir en una abertura de la cavidad, configurándose preferentemente de tal modo que no se puedan volver a retirar de la abertura (por ejemplo mediante el uso de ganchos o elevaciones adecuadas). A este respecto se prefiere en particular que los elementos de fijación estén fabricados a partir de la preparación térmicamente expansible, ya que la misma en el transcurso de la expansión mediante el calentamiento cierra también estas aberturas por completo.

En otra forma de realización de este objeto de la presente invención solo la parte principal de la pieza de estanqueidad está fabricada a partir de la preparación térmicamente expansible. Las piezas de estanqueidad de esta forma de realización contienen, adicionalmente a la pieza principal expansible, elementos de fijación de otro material no expansible, tal como por ejemplo metal o plástico termorresistente. Así por ejemplo una clavija o un tapón comprimible como elemento de fijación en un canto puede estar anclado en la preparación térmicamente expansible que se puede introducir en una abertura de la cavidad que se va a obturar.

A pesar de que las masas térmicamente expansibles de acuerdo con la invención permiten una fabricación de piezas de estanqueidad sin material de soporte, las mismas a pesar de esto se pueden emplear también de forma convencional con soporte. En esta forma de realización, la pieza de estanqueidad presenta un soporte sobre el que se aplica la preparación térmicamente expansible. El soporte en esta forma de realización se puede usar para dirigir la espuma en expansión en dirección de las paredes de la cavidad para evitar un colapso u otra deformación indeseada de la espuma. La cantidad de la preparación térmicamente expansible en la pieza de estanqueidad se

selecciona preferentemente de tal modo que el material esponjado rellena por completo el intersticio entre la pieza de estanqueidad y las paredes de la cavidad y así sella la cavidad y evita la transmisión de ruidos.

El soporte se compone preferentemente de un material termoplástico que, en condiciones de aplicación normales, es suficientemente estable a la ruptura y presenta un punto de fusión o de reblandecimiento que se encuentra por encima de la temperatura de endurecimiento del componente. Preferentemente, el soporte está fabricado a partir de una pluralidad de materiales poliméricos, tales como por ejemplo poliésteres, poliéteres aromáticos, polietercetonas y en particular poliamidas, tales como por ejemplo nylon 66. El material de soporte puede contener, adicionalmente a los constituyentes poliméricos, aditivos y cargas adicionales, tales como por ejemplo colorante y/o fibras de refuerzo.

Como alternativa, el soporte puede estar fabricado también a partir de metal, tal como por ejemplo acero o aluminio.

La preparación térmicamente expansible se puede producir junto con el soporte mediante procedimientos convencionales. En particular son particularmente ventajosos procedimientos de moldeo por inyección en los que se inyectan ambos componentes. Pero de acuerdo con la invención también se prefiere que el material de soporte se inyecte en una etapa independiente y no se aplique hasta a continuación en una etapa independiente, dado el caso incluso mediante una máquina independiente, la composición térmicamente expansible sobre el soporte.

Las piezas de estanqueidad de acuerdo con la invención se pueden emplear en todos los productos que presenten cavidades. Estas son, aparte de los vehículos, por ejemplo también aviones, vehículos sobre carriles, aparatos domésticos, muebles, edificios, paredes, tabiques o incluso embarcaciones.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obturación de cavidades de un componente, introduciéndose una pieza de estanqueidad de acuerdo con la invención en la cavidad y calentándose a continuación a una temperatura por encima de 130 °C, de tal manera que se expande la preparación térmicamente expansible y obtura la cavidad.

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

Otro objeto de la presente invención es el uso de una pieza de estanqueidad de acuerdo con la invención para la obturación acústica de cavidades en componentes y/o para la obturación de cavidades en componentes contra agua/humedad.

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

1 Preparación de las formulaciones

En una mezcladora de amasado se mezclaron en primer lugar las materias primas Scorene® Ultra UL 00218 CC 3 y RB 810 de forma correspondiente a las instrucciones de la Tabla 1 a 130 °C hasta que estaba presente una masa homogénea. A continuación se añadieron sucesivamente las restantes materias primas, enfriándose la mezcladora de tal modo que la mezcla no se calentó a temperatura hasta 99 °C.

2 Determinación de la expansión

Para la determinación de la expansión se cortaron de las placas fabricadas probetas con las dimensiones 240 mm x 240 mm x 6 mm, las mismas se introdujeron en un horno de aire circulante, el mismo se calentó a la temperatura mencionada en la Tabla 1 (tiempo de calentamiento aproximadamente 7 a 10 min) y las probetas se dejaron entonces durante el periodo de tiempo mencionado en la Tabla 1 a esta temperatura. A este respecto, la expansión a 170 °C se corresponde con las condiciones ideales que se consiguen en el marco del endurecimiento en la construcción de vehículos. La expansión a 150 °C simula las condiciones de infracochura, la expansión a 190 °C, las condiciones de sobrecochura.

El grado de la expansión se estableció mediante el método de desplazamiento de agua según la fórmula

$$\text{Expansión} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100$$

m1 = masa de la probeta en el estado original en agua desionizada
m2 = masa de la probeta después de la cochura en agua desionizada.

3 Determinación del comportamiento de vertido

5 Para la determinación del comportamiento de vertidos se recortaron de placas fabricadas probetas con las dimensiones 10 mm x 10 mm x 4 mm y se fundieron en un horno de aire circulante durante 5 min a 100 °C sobre una bandeja lubricada con aceite horizontal (galvanizado por inmersión en caliente, lubricación con aceite con 3 g/m²). Después del enfriamiento, la bandeja así pretratada se introdujo en perpendicular durante 30 min a 175 °C en un horno de aire circulante, de tal manera que se expandió el producto. Después de la retirada de la bandeja del horno y el posterior enfriamiento se valoró el vertido o volcado de la espuma producida en comparación con la posición inicial.

10

4 Formulaciones y resultados de medición

4.1 Resumen tabulado

15 Las indicaciones de cantidades se entienden, a menos que se señale otra cosa, en porcentaje en peso.

Tabla 1:

	WV1	WV2	WV3	WV4	E1	E2	E3
Elvax® 470A	71,1	69,8	73,9	71,4	-	59,4	58,9
Escorene® Ultra UL 00218 CC 3	--	-	-	-	59,4	-	-
RB810	2,8	5,00	-	2,8	5,0	5,0	5,0
Novares® TL 100	10,5	-	10,8	10,4	10,4	10,4	10,5
Necires® LF 220	--	10,5	-	-	-	-	-
Zink Oxide ActivoxB	2,8	2,8	2,9	2,8	2,7	2,7	2,8
Monarch® 280	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Perkadox® BC 40BGRDD	0,6	0,6	0,6	1,3	1,3	1,3	1,3
Celogen®AZ 130	11,1	11,1	11,6	11,1	11,1	11,1	11,1
Lotader® AX 8900	--	-	-	-	9,9	9,9	10,0
Sartomer® SR 350	0,9	-	-	-	-	-	0,2
SUMA	100	100	100	100	100	100	100
Expansión a 30 min a 150 °C [%]	1500-1600	1500-1600	1200-1300	1200-1300	1800-1900	1600-1700	1400-1500
Expansión a 30 min a 170 °C [%]	1400-1500	1400-1500	200-300	2000-2100	2500-2600	2100-2200	1950-2000
Expansión a 30 min a 190 °C [%]	500 - 600	750 - 800	200-300	800 - 900	2400-2500	1800-1900	1700-1800
Comportamiento de vertido	ningún vertido, ningún volcado	intenso vertido intenso volcado	intenso vertido	intenso vertido	ningún vertido, ningún volcado	ningún vertido, ningún volcado	ningún vertido, ningún volcado

4.2 Listado de los productos comerciales empleados

Celogen [®] AZ 130	Azodicarbonamida (Empresa Safic Alcan)
Elvax [®] 470A	Copolímero de etileno-acetato de vinilo (aproximadamente 18 % en peso de proporción de acetato de vinilo en el copolímero, punto de fusión 89 °C, índice de fluidez 0,7 g/10 min a 190 °C y una carga con 2,16 kg) (Empresa DuPont)
Escorene [®] Ultra UL 00218 CC 3	Copolímero de etileno-acetato de vinilo (aproximadamente 18 % en peso de proporción de acetato de vinilo en el copolímero, punto de fusión 86 °C, índice de fluidez 1,7 g/10 min a 190 °C y una carga con 2,16 kg) (Empresa Exxon Mobil)
Lotader [®] AX 8900	Terpolímero de etileno, éster de ácido acrílico y metacrilato de glicidilo con disposición aleatoria (contenido de éster de ácido acrílico 24 % en peso, contenido de metacrilato de glicidil 8 % en peso) (Empresa Arkema)
Monarch [®] 280	Negro de humo (grado de pureza de al menos el 99 %) (Empresa Cabot)
Necires [®] LF 220	Resina de hidrocarburo; producto de polimerización de monómeros cicloalifáticos y alquil aromáticos (Empresa Rütgers Chemicals)
Novares [®] TL 100	Resina de hidrocarburo; producto de polimerización de hidrocarburos C ₉ a C ₁₀ aromáticos insaturados (Empresa Rütgers Chemicals)
Perkadox [®] BC 40BGR DD	Peróxido de dicumilo de un soporte de creta-sílice, aproximadamente 40 % en peso de contenido de sustancia activa (Empresa Akzo Nobel)
RB 810	Homopolímero de 1,2-polibutadieno sindiotáctico (índice de fluidez 3 g/10 min a 150 °C y una carga con 2,16 kg; punto de fusión 71 °C) (Empresa Japan Synthetic Rubber)
Sartomer [®] SR 350	Trimetacrilato de trimetilolpropano (Empresa Sartomer)
Zink Oxide Activox [®] B	Óxido de cinc (grado de pureza del 99,9 %) (Empresa NRC Nordmann Rassmann)

4.3 Evaluación

5 Las composiciones exactas de las distintas formulaciones, así como los resultados de la determinación del comportamiento de expansión y del comportamiento de vertido con diferentes condiciones de secado al horno se han resumido en la Tabla 1.

10 Mientras que las preparaciones de acuerdo con la invención E1 a E3 en las condiciones examinadas presentan valores de expansión del 1400 - 2600 %, en particular en condiciones convencionales y de sobrecochura en valores de ventajosos 1950 - 2600 %, las formulaciones comparativas VV1-VV4 muestran un volumen de expansión claramente menor del 200 - 2100 %. En particular en caso de condiciones de sobrecochura se alcanzan valores de expansión de las formulaciones comparativas VV1-VV4 de solo como máximo el 900 %.

15 En todas las condiciones de secado al horno examinadas, los valores de expansión de todas las formulaciones de acuerdo con la invención E1-E3 por el contrario permanecen en un nivel constantemente elevado de más del 1400 %, mientras que las formulaciones comparativas VV1-VV4 presentan variaciones claramente mayores; en particular en condiciones de sobrecochura (30 min a 190 °C) se puede observar una contracción de las formulaciones comparativas, lo que puede conducir a faltas de estanqueidad en el campo de aplicación.

20 A causa de los valores de expansión elevados de forma constante de las composiciones de acuerdo con la invención E1-E3 es posible obturar con las mismas cavidades de forma completa y segura.

25 Además, de los resultados en la Tabla 1 se puede desprender que las composiciones de acuerdo con la invención E1-E3 durante el secado al horno no se vierten, vuelcan o hunden. En particular en posición perpendicular, las espumas permanecen estables durante el proceso de secado al horno. Por el contrario, las formulaciones comparativas VV2-VV4 durante el secado al horno muestran un intenso vertido y volcado, de tal manera que una cavidad no se puede llenar con las mismas por completo en posición perpendicular. Aunque VV1 tampoco muestra
30 ningún vertido/ningún vuelco durante el secado al horno, la expansión en particular en condiciones de sobrecochura no es suficiente, ya que la espuma se contrae de forma desventajosa.

REIVINDICACIONES

1. Preparación térmicamente expansible que contiene, con respecto a la masa total de la composición térmicamente expansible:
- 5
- (a) al menos el 40 % en peso de al menos un copolímero binario reticulable peroxidicamente, que contiene al menos una unidad monomérica seleccionada de acetato de vinilo, ácidos (met)acrílicos y sus derivados, presentando el copolímero binario un índice de fluidez de como máximo 3 g/10 min, que se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1133 y con una carga de ensayo de 2,16 kg y una temperatura de ensayo de
- 10 190 °C,
- (b) del 0,2 al 2 % en peso de al menos un peróxido,
- (c) del 5 al 18 % en peso de al menos un agente expansor químico, así como
- (d) del 2 al 20 % de al menos un polímero a base de uno o varios monómeros diénicos, que presenta un índice de fluidez de al menos 2 g/10 min, que se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1133 y con una carga
- 15 de ensayo de 2,16 kg y una temperatura de ensayo de 150 °C, y
- (e) al menos un terpolímero a base de al menos un primer monómero, seleccionado de los hidrocarburos mono-poliinsaturados, y al menos un segundo monómero seleccionado de los ácidos (met)acrílicos y sus derivados.
2. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero reticulable peroxidicamente (a) está seleccionado de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo funcionalizados, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo funcionalizados, copolímeros de etileno-acrilato de metilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico y copolímeros de etileno-acrilato de 2-etilhexilo.
- 20
3. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que como componente (a) contiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo, preferentemente con una proporción de acetato de vinilo del 9 al 22% en peso con respecto a la masa total del copolímero binario.
- 25
4. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que contiene como agente expansor una hidrazida de ácido sulfónico y/o azodicarbonamida.
- 30
5. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el polímero (d) está seleccionado de los homopolímeros de polibutadieno, los homopolímeros de poliisopreno, así como los copolímeros de butadieno-isopreno.
- 35
6. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el polímero (d) tiene estructura sindiotáctica.
- 40
7. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el terpolímero (e) presenta una tercera unidad monomérica seleccionada de estireno, ésteres de ácido glicídil (met)acrílico y anhídrido de ácido maleico.
- 45
8. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que contiene además al menos un polímero termoplástico que se puede obtener a partir de fracciones de petróleo y que presenta una masa molar de como máximo 2500 g/mol, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con poliestireno como patrón (resina de hidrocarburo).
- 50
9. Preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que presenta un grado de expansión de al menos el 1000 % con respecto al volumen de la masa a temperatura ambiente antes y después de calentamiento durante 30 minutos a una temperatura de activación de 170 °C.
- 55
10. Pieza de estanqueidad para la obturación de cavidades de un componente, caracterizada por que presenta una forma que está adaptada a la cavidad y presenta una preparación térmicamente expansible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 60
11. Pieza de estanqueidad de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada por que presenta al menos un elemento de fijación que posibilita un anclaje en la cavidad.
12. Pieza de estanqueidad de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizada por que no presenta ninguna estructura de soporte.
- 65
13. Procedimiento para la obturación de cavidades de un componente, introduciéndose una pieza de estanqueidad de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12 en la cavidad y calentándose a continuación a una temperatura por encima de 130 °C de tal modo que se expande la preparación térmicamente expansible y obtura la cavidad.

14. Uso de una pieza de estanqueidad de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12 para la obturación acústica de cavidades en componentes y/o para la obturación de cavidades en componentes contra agua.