(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 719 752**

(51) Int. CI.:

C08J 9/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2017 E 17185143 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3281970**

(54) Título: **Composiciones de relleno bombeables y térmicamente expandibles**

(30) Prioridad:

08.08.2016 EP 16183251

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2019

(73) Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

(72) Inventor/es:

LIN, GENG;
DAVIS, STEPHEN y
PROKO, BLANKA

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

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

Composiciones de relleno bombeables y térmicamente expandibles

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente y, en particular, se refiere a una composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente que es adecuada para formar un material aislante para impedir el ruido durante el manejo de un vehículo cuando se carga en secciones cerradas de miembros de la carrocería del vehículo, tales como un pilar de un vehículo y a continuación se forma espuma mediante el calor de un procedimiento de cocción.

Técnica anterior

Hasta ahora, con el fin de mejorar las propiedades de aislamiento de los automóviles contra el ruido y, en particular, para impedir el ruido del viento, se han utilizado poliuretanos bombeables de dos componentes y otros materiales que forman espuma con una forma predeterminada de antemano y a continuación se insertan en secciones cerradas como un pilar delantero (pilar A), un pilar central (pilar B), un pilar trasero (pilar C), un arco de rueda (alojamiento de neumáticos) o un estribo lateral. Sin embargo, este método es difícil de implementar en los OEM de automoción debido a la complejidad del equipo de la aplicación y el procedimiento de aplicación. No se podría acceder a algunas cavidades de área pequeña con aplicadores.

Otro tipo de material de aislamiento/aplicación es un separador de piezas que se puede aplicar manualmente a una pieza de automóvil en un estado no espumado y puede espumarse y expandirse durante el procedimiento de horneado OEM. Estos separadores termoplásticos incluyen productos comerciales tales como SikaBaffle 255 o SikaBaffle 450, que pueden expandirse hasta aproximadamente 1000 a 2000% de su volumen antes de la formación de espuma.

Otro tipo más de material de aislamiento/aplicación es un separador de cinta, tal como SikaBaffle 229, que muestra una expansión de volumen de aproximadamente 800%. La desventaja de las tecnologías de separadores de cinta o de pieza descritas anteriormente es que los materiales deben aplicarse manualmente. Las aplicaciones de robots son más deseables en los OEM.

Un nuevo enfoque para superar las dificultades asociadas con los separadores de aislamiento pre-espumados es utilizar materiales separadores bombeables que pueden aplicarse y medirse por medio de una boquilla de inyección y, por lo tanto, pueden utilizarse fácilmente "de acuerdo con los requisitos". Por ejemplo, JP H05-59345 describe un relleno de tipo pasta que forma espuma térmicamente y contiene un caucho líquido, un caucho no vulcanizado, un agente vulcanizante, un acelerador de vulcanización, un suavizante, un agente espumante, un agente auxiliar espumante, un relleno inorgánico de tipo escama y un agente tixotrópico de tipo pasta como relleno de tipo pasta que forma espuma térmicamente, que puede ser aplicado automáticamente por una máquina, tiene una buena adherencia al acero revestido con aceite y tiene propiedades tixotrópicas.

El documento EP 1 632 523 A1 describe una composición de relleno tipo pasta que forma espuma térmicamente de aplicación automática que contiene un caucho parcialmente entrecruzado, un caucho no vulcanizado, un agente de entrecruzamiento, un plastificante, una resina termoplástica, una resina epoxídica y su agente de curado latente, y un agente espumante. Estos rellenos de tipo pasta que forman espuma térmicamente se pueden aplicar automáticamente y no requieren una especificación diferente para cada tipo de vehículo o cada parte. Además las composiciones del documento EP 1 632 523 A1 pueden formar un material aislante que impide el ruido del viento durante el manejo del automóvil cuando se aplica en espacios cerrados de un vehículo mediante la aplicación robotizada y se forma espuma en el mismo mediante un procedimiento de cocción después de la aplicación.

El documento US 2013/280451 A1 describe un relleno de tipo pasta expandible térmicamente que se basa en un caucho no entrecruzado, un agente vulcanizante a base de quinona y un agente espumante en particular en forma de globos expandibles. Este material en comparación con los materiales descritos, por ejemplo, en el documento EP 1 632 523 A1 tiene la ventaja de que puede formar espuma a temperaturas más bajas en comparación con el estado de la técnica y tiene expansiones de hasta aproximadamente 850% cuando forma espuma en un espacio cerrado. Además, se ha demostrado que se obtiene un relleno que forma espuma térmicamente con buena resistencia a la lluvia cuando el contenido de caucho no entrecruzado y/o un caucho parcialmente entrecruzado se ajusta a 8 partes en peso.

A pesar de estos desarrollos, existe la necesidad de un material bombeable y expandible térmicamente, especialmente para aplicaciones OEM (fabricantes de equipos originales) de automoción que se basan en una química diferente a la del caucho. No obstante, este material alternativo debe tener las propiedades ventajosas del material, p. ej., descritas en el documento US 2013/280451 A1, es decir, debe tener altas tasas de expansión de

volumen de hasta aproximadamente 900%, proporcionar una buena resistencia física y una buena adherencia sobre sustratos metálicos engrasados.

La presente solicitud aborda estas necesidades.

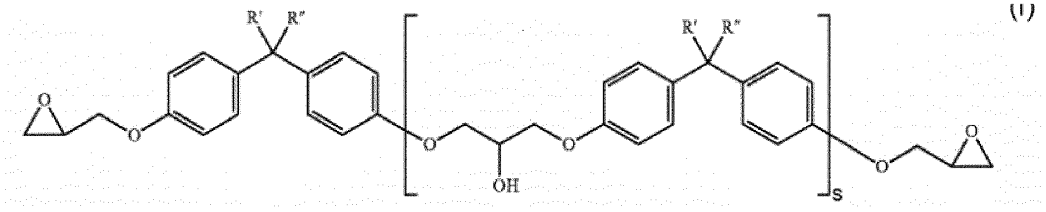
Descripción de la invención.

En un primer aspecto, la presente solicitud se dirige a una composición de relleno espumable térmicamente bombeable que comprende:

una resina epoxídica líquida,
una resina de poli(cloruro de vinilo) o resina acrílica en polvo,
y un agente espumante, caracterizado porque: la composición comprende 10-20% en peso de dicha resina epoxídica, 10-20% en peso de dichos polvos de poli(cloruro de vinilo) y/o resina acrílica, 5-10% en peso de un caucho sintético, 3-6% en peso de dicho agente espumante, 10-20% en peso de plastificantes, menos de 1% en peso de un agente de curado para el agente epoxídico líquido y 25-35% en peso de rellenos.

La resina epoxídica líquida es un material que es líquido o al menos fluye a temperatura ambiente (23°C). Los poliepóxidos que son conocidos por los expertos en la técnica como "diluyentes reactivos" también son referidos en el presente documento como resinas epoxídicas líquidas.

Las resinas epoxídicas líquidas adecuadas para uso en la composición de la invención incluyen resinas líquidas de fórmula (I)



donde R' y R" son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y s tiene un valor promedio de 0 a 1. Se da preferencia a aquellas resinas líquidas de fórmula (I) en las que el índice s tiene un valor promedio de menos de 0,2.

Las resinas epoxídicas líquidas de la fórmula (I) son éteres diglicidílicos de bisfenol A, bisfenol F y bisfenol A/F, donde A representa acetona y F formaldehído, que sirven como reactivos para la preparación de estos bisfenoles. Por consiguiente, una resina líquida de bisfenol A tiene grupos metilo, una resina líquida de bisfenol F átomos de hidrógeno y una resina líquida de bisfenol A/F, tanto grupos metilo como átomos de hidrógeno, como R' y R" en la fórmula (I). En el caso del bisfenol F, también es posible que estén presentes isómeros posicionales, especialmente derivados de 2,4'- y 2,2'-hidroxifenilmetano.

Tales resinas epoxídicas líquidas están disponibles comercialmente, por ejemplo como Araldite® GY 204, Araldite® GY 250, Araldite® GY 260, Araldite® GY 281, Araldite® GY 282, Araldite® GY 285, Araldite® PY 304, Araldite® PY 720 (de Huntsman); D.E.R.® 330, D.E.R.® 331, D.E.R.® 332, D.E.R.® 336, D.E.R.® 354, D.E.R.® 351, D.E.R.® 352, D.E.R.® 356 (de Dow); Epikote® 162, Epikote® 827, Epikote® 828, Epikote® 158, Epikote® 862, Epikote® 169, Epikote® 144, Epikote® 238, Epikote® 232, Epikote® 235 (de Hexion), Epalloy® 7190, Epalloy® 8220, Epalloy® 8230, Epalloy® 7138, Epalloy® 7170, Epalloy® 9237-70 (de CVC), Chem Res® E 20, Chem Res® E 30 (de Cognis), Beckopox® EP 1 16, Beckopox® EP 140 (de Cytec), Epiclon EXA-4850 (de Sun Chemical).

Otras resinas epoxídicas líquidas adecuadas son los productos de glicidilización de derivados de dihidroxibenceno tales como resorcinol, hidroquinona y catecol; bisfenoles o polifenoles adicionales tales como bis(4-hidroxi-3-metilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano (bisfenol C), bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxi-fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc-butil-fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B), 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 3,4-bis(4-hidroxifenil)hexano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)-heptano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol Z), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno) (bisfenol P), 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno) (bisfenol M), 4,4'-dihidroxidifenil (DOD), 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(2-hidroxinaft-1-il)metano, bis(4-hidroxinaft-1-il)metano, 1,5-dihidroxinaftaleno, tris(4-hidroxifenil)metano, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)eter, bis(4-hidroxifenil)sulfona; productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen en condiciones ácidas, como las novolacas de fenol o las novolacas de cresol; aminas aromáticas, tales

como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina (MDA), 4,4'-metilendifenildi(N-metil)amina, 4,4'-[1,4-fenilenbis(1-metiletiliden)]bisanilina (bisanilina P), 4,4'-[1,3-fenilenbis(1-metiletiliden)]bisanilina (bisanilina M).

En una realización adicional, la resina epoxídica líquida es un poliepóxido alifático o cicloalifático, por ejemplo, éter diglicidílico; un éter glicidílico de un diol saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta C2 a C3, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, un polipropilenglicol, dimetilolciclohexano, neopentilglicol; un éter de glicol de un poliol cíclico o de cadena abierta tri- o tetrafuncional, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, tal como aceite de ricino, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol o glicerol, glicerol alcoxilado o trimetilolpropano alcoxilado; una resina líquida de bisfenol A, F o A/F hidrogenada, o los productos de glicidilación de bisfenol A, F o A F hidrogenado; un derivado N-glicidílico de amidas o bases nitrogenadas heterocíclicas, tales como cianurato de triglicidilo e isocianurato de glicidilo, y productos de reacción de epiclorohidrina e hidantoína.

Las resinas epoxídicas líquidas alifáticas o cicloalifáticas están, por ejemplo, disponibles comercialmente como Araldite® DY-C, Araldite® DY-F, Araldite® DY-H, Araldite® DY-T, Araldite® DY 0397, Araldite® DY 3601 (de Huntsman), D.E.R.® 732, D.E.R.® 736 (de Dow); Heloxy® BD, Heloxy® HD, Heloxy® TP, Epikote® 877 (de Hexion), Beckopox® EP 075 (de Cytec). También se pueden utilizar mezclas de poliepóxidos alifáticos o cicloalifáticos y epóxidos aromáticos de fórmula (I), tal como en mezclas concretas de éteres diglicidílicos de bisfenol A, bisfenol F y bisfenol A/F y diglicidiléteres de α,ω-alcanodioles, en donde los α,ω-alcanodioles comprenden preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono. Tales mezclas están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Dow como D.E.R. 358

En una realización adicional, la resina epoxídica líquida es un poliepóxido que se ha preparado a partir de la oxidación de olefinas, por ejemplo a partir de la oxidación de vinilciclohexeno, diciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclododecadieno, ciclododecatrieno, isopreno, 1,5-hexadieno, butadieno, polibutadieno o divinilbenceno.

La resina epoxídica líquida es preferiblemente un diepóxido A1. El diepóxido A1 se selecciona más preferiblemente del grupo que consiste en un diglicidil éter de bisfenol A, bisfenol F y bisfenol A/F que tiene un peso equivalente de epoxi de 156 a 250 g/eq, especialmente Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite ® GY 282 (de Huntsman); D.E.R.® 331, D.E.R.® 330 (de Dow); Epikote® 828, Epikote® 862 (de Hexion), N,N-diglicidilanilina y un poliglicol diglicidil éter con un peso equivalente de epoxi de 170 a 340 g/eq, especialmente D.E.R.® 732 y D.E.R.® 736 (de Dow). Es más preferido D.E.R.® 358 de Dow Chemical. Un diepóxido particularmente preferido es 1,4-butano diglicidiléter comercializado, por ejemplo, como Epiol DE-200 de HAJIN CHEMTECH y Grilonit RV 1806 de EMS-GrilTech. Además, se pueden utilizar di- o triepóxidos a base de polialquilenglicol mezclados con los epóxidos mencionados anteriormente. Los polialquilenglicoles preferidos incluyen di- y triepóxidos de polialquilenglicol, que pueden basarse en polietilenglicol, polipropilenglicol o glicoles mixtos de polietilen/polipropileno. En una realización particularmente preferida, los epóxidos de polialquilenglicol son polialquilenglicol glicidil éteres. Un diepóxido de polialquilenglicol adecuado es, p. ej. Erisys GE-24.

Una resina epoxídica líquida preferida particular en el contexto de la presente solicitud es una resina epoxídica basada en diglicidiléter de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 156 a 250 g/eq, tal como D.E.R.® 331 de Dow.

Las resinas epoxídicas líquidas se incluyen en la composición en una cantidad del 10 al 20% en peso.

La resina de poli (cloruro de vinilo) (PVC) en la composición de la presente solicitud puede ser un homo- o un copolímero de poli(cloruro de vinilo). Si el poli(cloruro de vinilo) es un copolímero, preferiblemente comprende ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo como comonómero del cloruro de vinilo. La cantidad de co-monómero típicamente varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 20%, más típicamente está en el intervalo de 2 a aproximadamente 10% y lo más preferiblemente aproximadamente 5%, con respecto al peso total del copolímero.

Un homopolímero de PVC adecuado en el contexto de la presente solicitud es Formolon KVH de Formosa. Un copolímero de PVC particularmente adecuado en el contexto de la presente solicitud es Formolon F40 también de Formosa.

En una realización particularmente preferida de la presente solicitud, la composición de relleno bombeable que forma espuma de la presente solicitud comprende una mezcla de uno o más homopolímeros de PVC y de uno o más copolímeros de PVC y en particular una mezcla de un homopolímero de PVC y un copolímero de PVC.

El polvo de resina acrílica, que se puede utilizar en lugar de o además de la resina de poli(cloruro de vinilo), no está particularmente limitado, excepto que es preferiblemente sólido a temperatura ambiente (23°C). Más preferiblemente, el polvo de resina acrílica tiene una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de 50ºC a 120ºC y aún más preferiblemente en el intervalo de 70ºC a 90°C. La temperatura de transición vítrea se determina mediante DSC. Además, se prefiere que el polvo de resina acrílica sea capaz de formar un plastisol.

La resina acrílica en el polvo de resina acrílica puede ser un homopolímero o un copolímero. Una resina acrílica preferida es una resina a base de metacrilato de metilo, tal como las disponibles como Dianal LP-3106 o Dianal LP-3202 para Dianal America Inc. Otra resina acrílica disponible comercialmente que se puede utilizar con ventaja en la presente solicitud es Kane Ace U506 de Kanoka.

La resina o resinas de poli(cloruro de vinilo) y/o el polvo o los polvos de resina acrílica se incluyen en la composición en una cantidad de 10 a 20% en peso.

Como tercer ingrediente obligatorio, la composición de relleno espumable térmicamente bombeable de la invención comprende un agente espumante. Como agente espumante para uso en la invención, se puede utilizar cualquier sustancia siempre y cuando se descomponga por calentamiento para generar un gas. Como agentes espumantes adecuados se pueden mencionar compuestos azoicos tales como azodicarbonamida, compuestos nitrosos tales como N,N-dinitrosopentametilen tetramina y derivados de hidrazina tales como difenilsulfona-3,3'-disulfohidrazida. Estos agentes espumantes se pueden utilizar como un solo tipo o como una mezcla de dos o más tipos de los mismos. En el contexto de la presente solicitud, la diciandiamida es particularmente preferida como al menos parte del agente espumante, porque su producto de degradación (amoníaco) puede ayudar al curado y entrecruzamiento de la resina epoxídica líquida.

La cantidad de agente espumante en la composición de relleno espumable térmicamente bombeable de la invención está en el intervalo de 3 a 6% en peso.

Se entiende que la característica "bombeable" de la composición de relleno que forma espuma térmicamente de la presente solicitud es tal que a temperatura ambiente (20°C) el relleno tiene una viscosidad que es adecuada para bombear y preferiblemente tiene una viscosidad similar a una pasta. La viscosidad de la composición de relleno espumable térmicamente bombeable está generalmente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Pa.s y preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 Pa.s, cuando se mide a 20°C y una velocidad de 430 seg^{-1}. Cuando la viscosidad es inferior a 50 Pa.s, el goteo puede ocurrir más fácilmente y la forma no puede mantenerse suficientemente durante el procesamiento. Por otro lado, si la viscosidad excede los 500 Pa.s, la capacidad de trabajo del material se reduce considerablemente.

Junto a los ingredientes mencionados anteriormente, la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente puede contener ingredientes adicionales.

En una realización preferida, la composición de relleno bombeable que forma espuma de manera térmica contiene así un caucho, en particular un caucho sintético y preferiblemente un caucho sintético parcialmente entrecruzado. Los cauchos parcialmente entrecruzados para uso en la composición de relleno de la invención son cauchos de dieno, tales como, por ejemplo, caucho de copolímero de acrilonitrilo-isopreno (NIR), caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR), un caucho de butadieno (BR) y caucho de isopreno (IR). El entrecruzamiento puede ser el resultado de la adición de un agente de entrecruzamiento, tal como divinilbenceno o azufre. La adición de un caucho proporciona las ventajas de propiedades reológicas mejoradas, resistencia al hundimiento, resistencia al lavado y una mayor expansión de volumen de la composición de relleno resultante.

El caucho se incorpora a la composición de relleno de la invención en cantidades de 5 a 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Un ingrediente adicional que se puede utilizar con ventaja en la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la presente solicitud es un plastificante. Por lo tanto, la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la presente solicitud comprende preferiblemente uno o más plastificantes. La combinación de plastificantes de baja viscosidad y PVC y/o resina acrílica en polvo garantiza un estado similar al de la pasta y proporciona al material curado una buena resistencia física, buenas tasas de expansión y buena resistencia a la absorción de agua después del curado.

Como plastificante, se puede utilizar cualquier sustancia siempre y cuando el poli(cloruro de vinilo) se pueda hinchar y disolver en la misma. Como plastificantes se mencionan, por ejemplo, ésteres de ftalato, tales como el ftalato de di (2-etilhexilo), ftalato de butilbencilo, ftalato de dinonilo, ftalato de isononilo (DIDP), ftalato de diisodecilo (DIDP), ftalato de diundecilo, ftalato de ditridecilo (DTDP), ftalato de diheptilo y glicolato de butilftalilbutilo, ésteres de ácido dibásico alifático tales como adipato de dioctilo, adipato de didecilo y sebacato de dioctilo; ésteres de ácido poliglicolbenzoico tales como dibenzoato de polioxietilenglicol y dibenzoato de polioxipropilenglicol; ésteres fosfato tales como fosfato de tributilo y fosfato de tricresilo; hidrocarburos tales como difenilo sustituido con alquilo, terfenilo sustituido con alquilo, terfenilo parcialmente hidrogenado, aceite de procesamiento aromático y aceite de pino. Estos plastificantes se pueden utilizar individualmente o como una mezcla de dos o más tipos de los mismos. Entre los plastificantes mencionados anteriormente en el contexto de la presente solicitud se encuentran los ésteres ftalato, en particular el ftalato de diiosnonilo (DIDP), el ftalato de ditridecilo (DTDP) y el ftalato de diisodecilo (DIDP).

La cantidad de plastificante en el contexto de la presente solicitud es del 10 al 20% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la presente solicitud también contiene preferiblemente un agente de curado para la resina epoxídica líquida. Como agente de curado, se utiliza preferiblemente un agente de curado latente que proporciona curado por calentamiento y generalmente puede activarse a temperaturas de entre 80 y 250°C. Los ejemplos específicos del agente de curado latente incluyen diciandiamida, 4,4'-diaminodifenilsulfona, derivados de imidazol tales como 2-N-heptadecilimidazol, dihidrazida isoftálica, derivados de N,N-dialquilurea, derivados de N,N-dialquiltiourea y derivados de melamina. Estos agentes de curado se pueden utilizar independientemente o como una mezcla de dos o más de los mismos, dependiendo de las condiciones de curado y sus propiedades. Un agente de curado particularmente preferido para su uso en el contexto de la presente solicitud es diciandiamida. En una realización preferida, la diciandiamida se utiliza como el único agente de curado epoxídico en la composición, ya que se observó que la combinación de resina epoxídica líquida y diciandiamida proporciona mezclas que son muy estables en el almacenamiento.

La cantidad de agente de curado es inferior a 1% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición. Se ha observado que un alto nivel de la resina epoxídica líquida combinada con una pequeña cantidad de agente de curado proporciona un material que se entrecruza en un grado adecuado una vez curado y proporciona buenas propiedades de expansión y adherencia sobre sustratos metálicos engrasados. Además este sistema también proporciona buena resistencia física.

Junto a los ingredientes mencionados anteriormente, la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la presente solicitud además comprende preferiblemente un relleno, en particular un relleno inorgánico. Los rellenos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, carbonato de calcio, sílice, arcilla y cenizas volantes. Estos rellenos inorgánicos pueden utilizarse individualmente o en forma de una mezcla de dos o más tipos de los mismos. También es posible utilizar más de una modificación de un relleno tal como, p. ej., diferentes modificaciones de carbonato de calcio.

La cantidad de relleno y, en particular, el relleno inorgánico en el contexto de la presente solicitud depende de la viscosidad de la composición sin el relleno (es decir, una viscosidad más baja permite incorporar más relleno, mientras que una viscosidad más alta sin el relleno solo permite que se incorpore poco relleno) mientras se mantiene la composición bombeable. La cantidad de relleno varía de 25 a 35% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la presente solicitud puede contener además una cantidad apropiada de otros aditivos según sea necesario, por ejemplo, agentes que confieren tixotropía tales como bentonita orgánica, sílice pirógena, estearato de aluminio, jabones metálicos, derivados de aceite de ricino, pigmentos tales como negro de humo, dióxido de titanio, dióxido de zinc u otros pigmentos inorgánicos, agentes deshidratantes tales como óxido de calcio y gel de sílice en polvo y/o agentes estabilizadores de PVC.

La cantidad de estos aditivos adicionales no está particularmente limitada, sin embargo, se prefiere que el contenido no exceda de 15% en peso, más preferiblemente es de 10% en peso o menos, e incluso más preferiblemente es de 8% en peso o menos.

En una realización específicamente preferida de la presente solicitud, la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la presente solicitud comprende de 10 a 20% en peso de una resina epoxídica líquida, de 10 a 20% en peso de resinas de poli(cloruro de vinilo) y/o polvo de resina acrílica, de 5 a 10% en peso de un caucho sintético, de 3 a 6% en peso de un agente espumante, de 0 a 20% en peso de un plastificante, menos de 1,5% en peso de un agente de curado o la resina epoxídica y de 25 a 35% en peso de rellenos.

La composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la invención se puede producir mezclando los ingredientes mencionados anteriormente mediante una mezcladora. El tipo de mezcladora que se debe utilizar no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, diversas mezcladoras, tales como una mezcladora planetaria y una amasadora.

En un segundo aspecto, la invención se dirige a un relleno espumado que se puede obtener calentando la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente como se describe anteriormente a una temperatura por encima de la temperatura de activación del agente espumante. Preferiblemente, la temperatura a la que se calienta la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente no debe superar los 210ºC y, en particular, debe estar en el intervalo de aproximadamente 140 a 200ºC y más preferiblemente de 155 a 200°C.

Además, se prefiere que el relleno espumado tenga una expansión de más de 300%, con respecto al volumen en el estado no espumado, y preferiblemente más del 400%. Por otro lado, se prefiere que la expansión no exceda 1000%

y, en particular, no exceda 900% de su volumen no espumado. En una realización preferida particular, el relleno tiene una expansión de aproximadamente 500% a 900%.

La composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente se puede utilizar con ventaja para ser aplicada (p. ej., mediante extrusión) en espacios cerrados y expandida en los mismos para proporcionar una espuma que aísle del ruido. Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención también se refiere al uso de la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente como se describe anteriormente como un relleno para espacios cerrados y en particular como un relleno para espacios cerrados en partes de vehículos. La composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente se utiliza adecuadamente para la formación de una pared de aislamiento en los espacios cerrados en los que el ruido, tal como el ruido del viento, surge durante el manejo de un automóvil. Tales espacios cerrados incluyen, en particular, un pilar delantero (pilar A), un pilar central (pilar B), un pilar trasero (pilar C), un arco de rueda (alojamiento de neumáticos) y un estribo lateral.

La presente solicitud en una realización adicional está dirigida a un método para llenar un espacio cerrado que comprende las etapas de

- aplicar una composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente como se describe anteriormente a un espacio cerrado, y
- calentar el espacio cerrado con la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente a una temperatura por encima de la temperatura de activación del agente espumante para espumar el relleno.

Para las realizaciones preferidas de la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente y el espacio cerrado en este método, las declaraciones mencionadas anteriormente se aplican de manera análoga.

Dado que el método es particularmente útil en la fabricación de automóviles, se prefiere para el método que el espacio cerrado sea un espacio cerrado en una parte del vehículo. Además, se prefiere que el espacio cerrado tenga una superficie metálica y, en particular, una superficie metálica aceitosa.

En una realización adicional más, la presente solicitud se dirige a una parte de vehículo que se puede obtener mediante el método descrito anteriormente.

La composición de relleno bombeable que forma espuma de la presente solicitud proporciona un buen sellado a las partes del vehículo y, por lo tanto, mejora significativamente la severidad de la vibración del ruido en un vehículo. Además, el material de la presente solicitud tiene altos índices de expansión de volumen de 500 a 900% y muestra una excelente adherencia sobre sustratos metálicos engrasados.

Ejemplos (ninguno perteneciente a la invención)

Cada ingrediente se combinó de acuerdo con la cantidad de compuesto que se muestra en la Tabla 1. La Premezcla contenía 12,9% en peso de caucho de estireno-butadieno, 26,8% en peso de plastificante DIDP, 39,9% en peso de relleno de carbonato de calcio y 20,4% en peso de resina epoxídica líquida (basada en bisfenol A/epiclorhidrina con un peso equivalente de epoxi de 180 a 190 g/eq).

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	10	11
Premezcla	65,65	65,65	65,65	65,65	65,65	65,65	62,00	65,00
Plastificante DIDP	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	6,0	5,0
Estabilizador de PVC	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,0	1,0
Co-estabilizador de PVC	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,2	0,5
Óxido de calcio	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,0	2,0
epoxi líquido DER 331	4,76	4,76	4,76				3,0	5,0
epoxi líquido DER 325				4,76	4,76	4,76		
Homopolímero de PVC	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	8,0	6,0
Copolímero de PVC	5,71	5,71	5,71	5,71	5,71	5,71	9,0	7,0
Agente espumante	3,14	4,13	5,13	3,14	4,13	5,13	2,5	5,5
Diciandiamida	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,31	0,5

	1	2	3	4	5	6	10	11
Óxido de zinc	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,0	3,0
Carbonato de calcio	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	3,0	

Todas las cantidades están en partes en peso.
Las composiciones de relleno tipo pasta obtenidas se evaluaron para determinar la adherencia y el cambio de volumen en diferentes condiciones de horneado.

Ensayo de adherencia

Se aplicó una forma semicircular del material que se iba a someter a ensayo, que tenía dimensiones de 8 mm de radio x 100 mm de longitud, sobre un sustrato de metal de prueba (acero galvanizado por inmersión en caliente) con dimensiones de 100 x 150 x 0,8 mm. A otra pieza del mismo tamaño de metal se le aplicó el material para formar un sándwich con un espacio de 15 mm. Posteriormente, el conjunto intercalado se sujetó mediante pinzas. El ensamblaje preparado se horneó a continuación a las condiciones de horneado especificadas. Después de 24 horas, el ensamblaje de ensayo se separo y se verificó el porcentaje de fallo de adherencia del material para determinar la adherencia. El fallo cohesivo (FC) indica un fallo en el grueso de la capa de adhesivo, mientras que el fallo del adhesivo se produce en la interfaz entre el adhesivo y el material que se debe adherir, o el material que se debe unir.

Expansión en %

La Expansión se cuantifica para cada muestra midiendo la densidad de un cordón de material de prueba con un radio de aproximadamente 5 mm y una longitud de 50 mm antes y después de la expansión. Las densidades se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1183 utilizando el método de inmersión en agua (principio de Arquímedes) en agua desionizada y un balance de precisión para medir la masa. Los materiales de prueba se expandieron a 180°C durante 15 minutos, 155°C durante 15 minutos y 200°C durante 30 minutos, respectivamente.

Como se muestra en la Tabla 2, la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de la invención muestra una excelente adherencia sobre sustratos de metal laminado y altas expansiones de hasta 900%, dependiendo de la cantidad de agente espumante utilizado.

Tabla 2

	15 min @ 180°C		15 min @ 155°C		30 min @ 200°C	
	Expansión %	Adherencia en CRS	Expansión %	Adherencia en CRS	Expansión %	Adherencia en CRS
1	618	100% FC	483	100% FC	587	100% FC
2	787	100% FC	612	100% FC	673	100% FC
3	908	100% FC	640	100% FC	674	100% FC
4	620	100% FC	507	100% FC	632	100% FC
5	768	100% FC	601	100% FC	795	100% FC
6	859	100% FC	639	100% FC	716	100% FC
10	350	100% FC	290	100% FC	345	100% FC
11	850	100% FC	860	100% FC	950	100% FC

En un segundo conjunto de experimentos, se investigó la aplicabilidad de composiciones que en lugar de poli(cloruro de vinilo) contenían un polvo de resina acrílica. Como en el primer conjunto, se usó una premezcla que contenía 12,9% en peso de caucho de estireno-butadieno, 26,8% en peso de plastificante DIDP, 39,9% en peso de relleno de carbonato de calcio y 20,4% en peso de resina epoxídica líquida. Esta premezcla se compuso con varias resinas acrílicas de acuerdo con las cantidades de compuestos que se muestran en la Tabla (ninguno de los ejemplos es de la invención)

Tabla 3

	7	8	9
Premezcla	60,86	60,86	60,86
Plastificante DIDP	8,43	8,43	8,43
Resina epoxídica liquida	6,36	6,36	6,36
Dianal LP-3106[1]	14,53		
Kane Ace UC506[2]		14,53	
Dianal LP-3202[1]			14,53
Agente espumante	3,63	3,63	3,63
Diciandiamida	0,55	0,55	0,55
Óxido de calcio	2,73	2,73	2,73
Óxido de zinc	2,91	2,91	2,91
Todas las cantidades están en partes en peso, [1] = de Dianal America Inc., [2] = de Kaneka.			

Las composiciones se sometieron a la misma investigación que se indicó anteriormente en la tabla 2. Los resultados obtenidos en la investigación se proporcionan en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	15 min @ 180°C		15 min @ 155°C		30 min @ 200°C	
	Expansión %	Adherencia sobre HDG engrasado.	Expansión %	Adherencia sobre HDG engrasado.	Expansión %	Adherencia sobre HDG engrasado.
7	680	100% FC	560	60% FC	756	60% FC
8	436	70% FC	420	100% FC	350	100% FC
9	n.d.	n.d.	560	70% FC	680	70% FC
* = las muestras se sometieron a cocción durante 25 min @ 180°C y 155°C y durante 50 Min @ 200°C						

Como se hace evidente a partir de la tabla 4, también los materiales a base de resina acrílica proporcionan una adherencia y expansión adecuadas en todas las condiciones de cocción.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de relleno bombeable que forma espumable térmicamente que comprende:

- una resina epoxídica líquida,
- una resina de poli(cloruro de vinilo) y/o resina acrílica en polvo, y
- un agente espumante,

caracterizada por que
la composición comprende de 10 a 20% en peso de dicha resina epoxídica líquida, de 10 a 20% en peso de dichas resinas de poli(cloruro de vinilo) y/o polvos de resina acrílica, de 5 a 10% en peso de un caucho sintético, de 3 a 6% en peso de dicho agente espumante, de 10 a 20% en peso de plastificantes, menos de 1% en peso de un agente de curado para la resina epoxídica líquida y de 25 a 35% en peso de rellenos.

2. La composición de relleno bombeable que forma espuma de la reivindicación 1, en donde dicho caucho sintético es un caucho sintético parcialmente entrecruzado.

3. La composición de relleno bombeable que forma espuma de la reivindicación 2, en donde dicho caucho sintético es un caucho de estireno-butadieno parcialmente entrecruzado.

4. El relleno espumado obtenible calentando la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 a una temperatura por encima de la temperatura de activación del agente espumante.

5. La carga de la reivindicación 4, que tiene una expansión de más de 300% y preferiblemente de 500% a 900% de su volumen no espumado.

6. El uso de la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como relleno para espacios cerrados, en particular como relleno para espacios cerrados en partes de vehículos.

7. Un método para rellenar un espacio cerrado que comprende los pasos de

- insertar una composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en un espacio cerrado, y
- calentar el espacio cerrado con la composición de relleno bombeable que forma espuma térmicamente a una temperatura por encima de la temperatura de activación del agente espumante para espumar el relleno.

8. El método de la reivindicación 7, en donde el espacio cerrado es un espacio cerrado en una parte de un vehículo.

9. Una parte de un vehículo que se puede obtener mediante el método de las reivindicaciones 7 u 8.