

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 077**

51 Int. Cl.:

C08J 9/08 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

B29C 44/18 (2006.01)

B62D 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2016 PCT/EP2016/081948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17108809**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2016 E 16820244 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3350253**

54 Título: **Carbonatos orgánicos como agentes de expansión**

30 Prioridad:

22.12.2015 DE 102015226496

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

13.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POELLER, SASCHA;
SCHÖNFELD, RAINER;
BACHON, THOMAS;
RAPPMANN, KLAUS;
KOHLSTRUNG, RAINER y
PROST-BOUCLE, CONSTANCE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 760 077 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

Carbonatos orgánicos como agentes de expansión

5 La presente solicitud se refiere a una composición termoexpandible que comprende al menos un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo carbonato cíclico como agente de expansión, al menos un catalizador para el agente de expansión, al menos un aglutinante reactivo y al menos un endurecedor y/o acelerador, cuerpos moldeados que contienen esta composición, así como un procedimiento para sellar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o endurecer componentes, en particular componentes huecos, y para pegar componentes móviles usando tales cuerpos moldeados.

15 Los vehículos modernos y las partes de los vehículos tienen una pluralidad de cavidades, que deben sellarse para evitar la entrada de humedad y suciedad, ya que esto puede provocar corrosión en las partes de la carrocería correspondientes de adentro hacia afuera. Esto se aplica en particular a las estructuras de carrocería modernas autoportantes, en las que una construcción de marco pesado se reemplaza por marcos ligeros y estructuralmente estables de perfiles de cavidad prefabricados. Dichas construcciones tienen un sistema de una serie de cavidades que deben sellarse contra la entrada de humedad y suciedad. Tales sellos continúan cumpliendo el propósito de evitar la transmisión del sonido en el aire en tales cavidades y reducir así el ruido desagradable de la marcha del vehículo y del viento y, de este modo, aumentar la comodidad de conducción en el vehículo.

20 Las partes de mamparos que causan un efecto de sellado y/o acústico en tales cavidades a menudo se denominan "mamparos de cavidades", "relleno de pilar", "deflectores" o "deflectores acústicos".

25 Por lo general, están hechos completamente de cuerpos moldeados termoexpandibles o de cuerpos moldeados que contienen un portador y, en su región periférica, composiciones poliméricas expandibles. Estas partes del mamparo se unen bajo construcción colgando, recortando, atornillando o soldando a las estructuras abiertas de los edificios. Después de cerrar las estructuras de los edificios bajo construcción y los pretratamientos adicionales de la carrocería, el calor del proceso de los hornos para curar la pintura de inmersión catódica se explota para provocar la expansión de la parte expandible de la parte del mamparo, sellando así la sección transversal de la cavidad.

30 Además, en los vehículos modernos, los componentes metálicos livianos son cada vez más necesarios para una producción en serie estable dimensionalmente constante con rigidez y resistencia estructural predeterminadas. En particular, en la construcción de vehículos en el curso del requisito de ahorro de peso deseado, se requieren componentes metálicos livianos hechos de láminas de paredes delgadas que, sin embargo, tienen suficiente rigidez y resistencia estructural. Aquí, también, se usan cuerpos moldeados de composiciones termoexpandibles que imparten las propiedades de soporte necesarias.

35 Las composiciones termoexpandibles correspondientes se describen, por ejemplo, en las publicaciones WO 2008/034755, WO 2007/039309, WO 2015/140282, WO 2013/017536 y la solicitud alemana 10 2012 221 192.6. Estas composiciones termoexpandibles también se utilizan en el sector automotor.

45 En tales composiciones expandibles, tales como vulcanizados de caucho (azufre, peróxido o benzoquinona dioxima) para sellado y pegado, mamparos de cavidades a base de etileno-acetato de vinilo, espumas de respaldo a base de epoxi y selladores expandibles automotores, se usan actualmente agentes de expansión tales como, por ejemplo, ADCA (azodicarbonamida), OBSH (4,4'-oxibis(bencensulfonilhidrazida)), DNPT (dinitrosopentametilentetramina), PTSS (p-toluensemicarbazida), BSH (bencen-4-sulfonohidrazida), TSH (toluen-4-sulfonohidrazida), 5-PT (5-feniltetrazol, y similares.

50 Estos agentes de expansión tienen la desventaja de que pueden desencadenar una sensibilización respiratoria, son preocupantes desde un punto de vista toxicológico o son explosivos. Además, su descomposición genera subproductos como amoníaco, formamida, formaldehído o nitrosaminas que, de acuerdo con la Lista Global Automotive Declarable Substance List (GADSL), la Lista IFA-KMR 08/2012 o el informe BGIA "Index of hazardous substances 2012" en ingeniería automotriz, están prohibidos. Además, cuando se usan agentes de expansión, el contenido de VOC (contenido de compuestos orgánicos volátiles) es muy alto. Por lo tanto, estos agentes de expansión han sido clasificados como SVHC por el Reglamento REACH y es probable que estén prohibidos. Como alternativa a estos agentes de expansión, se pueden utilizar agentes de expansión físicos, que generalmente consisten en un gas encapsulado por una cubierta de polímero o sustancias muy volátiles como el pentano. Sin embargo, el uso de estos agentes de expansión es desventajoso porque se debe usar relativamente mucha masa de agente de expansión para lograr altas tasas de expansión. Además, las composiciones expandibles no deben contener ningún componente que influya en la estabilidad de la cubierta del polímero, ya que, de lo contrario, el agente de expansión se evapora antes del uso apropiado que a menudo también es fácilmente inflamable.

60 Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar composiciones termoexpandibles que sean estables al almacenamiento y contengan agentes de expansión que no sean ni explosivos ni tóxicos y, además, tengan buenas tasas de expansión.

65

Este objeto se logra sorprendentemente mediante composiciones termoexpandibles que

(1) al menos un compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos de carbonato cíclico como agente químico de expansión,

(2) al menos un catalizador para el agente de expansión,

(3) al menos un aglutinante reactivo y

(4) al menos un endurecedor y/o acelerador,

en donde el aglutinante reactivo se selecciona preferiblemente del grupo de epóxidos, cauchos y polímeros reticulables peroxidicamente, en particular epóxidos.

Las composiciones correspondientes superan las desventajas conocidas y al mismo tiempo exhiben una excelente expansión.

En el documento US 2.628.945, se describe el uso de carbonato de etileno como agente químico de expansión. Además, en el documento JP 2013 249454, se describe el uso de compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos de carbonato cíclico como agente químico de expansión, pero sin catalizador adicional.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición termoexpandible que contiene

(1) al menos un compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos de carbonato cíclico como agente químico de expansión,

(2) al menos un catalizador para el agente de expansión,

(3) al menos un aglutinante reactivo y

(4) al menos un endurecedor y/o acelerador,

en donde el aglutinante reactivo se selecciona preferiblemente del grupo de epóxidos, cauchos y polímeros reticulables peroxidicamente.

En otro aspecto, la invención se refiere a un cuerpo moldeado que comprende una composición termoexpandible según la invención.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de sellado y llenado de cavidades en componentes, para refuerzo o rigidez de componentes, en particular componentes huecos, y para adhesión de componentes móviles usando una composición termoexpandible o cuerpo moldeado descritos en el presente documento. En este caso, la formación de espuma de la composición expandible es causada por al menos un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo carbonato cíclico, preferiblemente se produce una expansión de la composición expandible de más del 5% en volumen, preferiblemente más del 50% en volumen, en particular más del 100% en volumen, en cada caso, respecto de la composición expandible antes de la expansión.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere al uso de un cuerpo moldeado descrito en el presente documento para sellar acústicamente cavidades en componentes y/o para sellar cavidades en componentes contra agua y/o humedad o para reforzar o endurecer componentes, en particular componentes huecos.

“Al menos uno”, como se usa en el presente documento, se refiere a 1 o más, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. En el contexto de los constituyentes de las composiciones catalíticas descritas en el presente documento, esta indicación no se refiere a la cantidad absoluta de moléculas sino a la naturaleza del constituyente. Por lo tanto, “al menos un carbonato orgánico” significa, por ejemplo, uno o más carbonatos orgánicos, es decir, uno o más tipos diferentes de carbonatos orgánicos. Junto con las cantidades, las cantidades se refieren a la cantidad total del tipo de ingrediente designado correspondiente como ya se definió anteriormente.

“Número entero” como se usa en este documento es 0 y todos los números naturales. “Número natural”, como se usa en el presente documento, se refiere al significado general del término y es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y más.

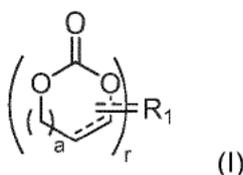
Como ingrediente esencial, las composiciones contienen al menos un compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos carbonato cíclico como agentes químicos de expansión, que tienen la ventaja de que no son nocivos para la salud ni explosivos, y en la expansión, se produce muy poca o ninguna cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Los productos de descomposición son esencialmente CO₂ y la “molécula residual” orgánica a la que se unieron los grupos carbonato cíclico. La “molécula residual” orgánica puede entonces incorporarse en el sistema aglutinante para que no se liberen compuestos orgánicos volátiles. Además, los productos fabricados con ellos

tienen una estructura de espuma uniforme en todo el intervalo de temperatura del proceso utilizado para el curado.

De acuerdo con la invención, se entiende por agente químico de expansión compuestos que se descomponen al exponerse al calor y, por lo tanto, liberan gases. El al menos un compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos carbonato cíclico se usa según la invención como agente químico de expansión. En este caso, este compuesto tiene al menos dos grupos carbonato cíclico que están unidos al compuesto orgánico. Los grupos carbonato cíclicos están unidos forzosamente a un compuesto orgánico. Un compuesto que consiste únicamente en un grupo de carbonato cíclico, tal como el carbonato de etileno, no constituye un compuesto de la invención. Los carbonatos puramente cíclicos como agentes de expansión, tales como el carbonato de etileno, dejan compuestos orgánicos volátiles en descomposición que no pueden o solo pueden incorporarse mal en la composición espumada.

Básicamente, el compuesto orgánico utilizado como agente de expansión tiene al menos dos grupos carbonato cíclico, preferiblemente de dos a cuatro grupos carbonato cíclico. El compuesto orgánico usado como agente de expansión es preferiblemente un poliéter y/o poliéster, en particular un poliéter, al que están unidos al menos dos grupos carbonato cíclico.

En una realización preferida adicional, el compuesto orgánico usado como agente de expansión que comprende al menos un grupo carbonato cíclico es un compuesto de la fórmula (I)



Aquí, ----- es un enlace simple o doble, preferiblemente un enlace simple. Se entiende que, si el anillo contiene un doble enlace, R_1 no está vinculado a través de un enlace doble exo sino a través de un enlace simple, y viceversa. R_1 es alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alqueno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquino lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, o $C(O)R^a$, donde R^a es alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alqueno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquino lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en donde R_2 comprende preferiblemente al menos 2, preferiblemente al menos 4 átomos de carbono. En la fórmula (II), a es un número entero de 0 a 5, preferiblemente 0 o 1, y con preferencia particular, 0. Además, r es un número natural de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 4.

“Sustituido” como se usa en conexión con los radicales alquilo o heteroalquilo en el presente documento significa que está sustituido el grupo correspondiente que tiene uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en $-OR'$, $-COOR'$, $-NR'R''$, $-C(=X)NR'R''$, $-NR''C(=X)NR'R''$, halógeno, arilo C_{6-14} no sustituido, heteroarilo C_{2-14} no sustituido que contiene de 1 a 5 heteroátomos seleccionados de O, N y S, cicloalquilo C_{3-10} no sustituido y heteroalícicilo C_{2-10} no sustituido que contiene 1 a 5 heteroátomos seleccionados de O, N y S.

“Sustituido” como se usa en conexión con los radicales arilo y cicloalquilo en el presente documento significa que el grupo correspondiente que tiene uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en $-OR'$, $-COOR'$, $-NR'R''$, $-C(=X)NR'R''$, $-NR''C(=X)NR'R''$, halógeno, alquilo C_{1-10} no sustituido y $-CH_2$ -arilo pueden estar sustituidos, en donde el grupo arilo en el grupo $-CH_2$ -arilo puede estar sustituido, a su vez, con $-OR'$, $-COOR'$, $-NR'R''$, $-C(=X)NR'R''$, $-NR''C(=X)NR'R''$, halógeno y alquilo C_{1-10} no sustituido.

R' y R'' se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-10} no sustituido, arilo C_{6-14} no sustituido, heteroarilo C_{2-14} no sustituido, cicloalquilo C_{3-10} no sustituido, heteroalícicilo C_{2-10} no sustituido, alquilarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo y alquilheteroarilo.

“Alquilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen preferiblemente de 1 a 30 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo y n-dodecilo y los radicales alquilo lineales C_{14} , C_{16} y C_{18} . En diversas realizaciones, los radicales alquilo son radicales alquilo C_{1-4} de cadena corta, en particular radicales alquilo C_{1-4} lineales no sustituidos. Los radicales alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, pero preferiblemente no están sustituidos. En particular, cuando están sustituidos, los sustituyentes se seleccionan del grupo de sustituyentes descritos anteriormente.

“Heteroalquilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a radicales alquilo como se definieron anteriormente, en los que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo, especialmente N u O,

más preferiblemente O.

5 "Ariilo", como se usa en el presente documento, se refiere a grupos aromáticos que tienen de 5 a 30 átomos de carbono que pueden tener al menos un anillo aromático, pero también pueden tener varios anillos condensados tales como, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno, y similares. Los radicales ariilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Cuando están sustituidos, los sustituyentes se seleccionan del grupo descrito anteriormente.

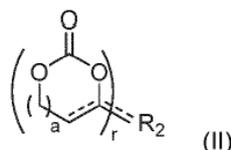
10 "Heteroarilo", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales ariilo como se definieron anteriormente en los que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo, en particular N, S u O, más preferiblemente O.

"Halógeno", como se usa en el presente documento, se refiere a F, Cl, Br e I.

15 "Cicloalquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a hidrocarburos cíclicos no aromáticos, especialmente radicales alquilo o alqueno cíclicos como se definieron anteriormente, por ejemplo, radicales ciclopentilo, ciclohexilo y ciclohexenilo. Cuando están sustituidos, los sustituyentes se seleccionan del grupo descrito anteriormente.

20 "Heteroalíclico", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales cicloalquilo como se definieron anteriormente, en los que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo, en particular N, S u O, más preferiblemente O.

25 En otra realización preferida, el compuesto orgánico usado como agente de expansión que comprende al menos un grupo carbonato cíclico es un compuesto de fórmula (II)



30 En la fórmula (II), --- a y r son como se definieron anteriormente. Además, R_2 se define como R_1 . Nuevamente, se entiende que, cuando el anillo contiene un doble enlace, R_2 no está unido a través de un doble enlace exo sino a través de un enlace simple, y viceversa. R_2 se define adicionalmente como R_1 y es preferiblemente un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido.

35 Se da preferencia particular a aquellos compuestos en los que R_1 y R_2 son un grupo heteroalquilo divalente o polivalente, por ejemplo, un radical pentaeritrol, al que se unen 2 o más de los grupos carbonato cíclicos. En particular, R_1 y R_2 son poliésteres y poliéteres, preferiblemente poliéteres, a los que luego se unen 2 o más de los grupos carbonato cíclicos.

40 Para la preparación de alquenoiliterpolioles, se usan frecuentemente carbonatos cíclicos que corresponden a derivados de los carbonatos de las fórmulas (I) y (II). Ejemplos de derivados de los mismos incluyen aquellos sustituidos en los grupos metileno del anillo, especialmente aquellos que no llevan los radicales R_3 y R_4 , por ejemplo, con radicales orgánicos, en particular radicales alquilo o alqueno sustituidos o no sustituidos lineales o ramificados, que tienen hasta 20 átomos de carbono, en particular $=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}=\text{CH}_2$, o radicales heteroalquilo o heteroalqueno lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos que tienen hasta 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, o grupos funcionales, tales como $-\text{OH}$ o $-\text{COOH}$. Los ejemplos de tales derivados incluyen, por ejemplo, dicarbonato de di-(trimetilolpropano), en donde el radical R_1 o R_2 en la posición 5 es un radical monocarbonato de metileno-trimetilol.

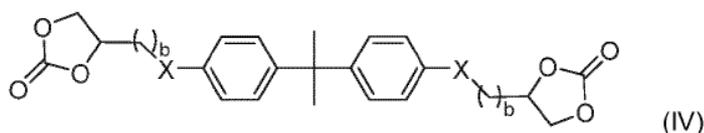
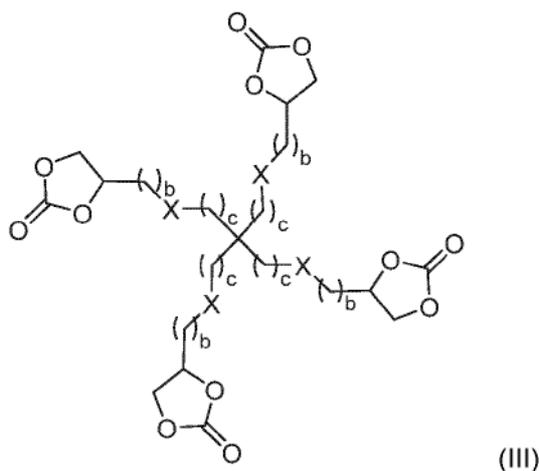
50 En diversas realizaciones en las que el radical R_1 o R_2 está unido a través de un enlace simple, el átomo de carbono del anillo que porta el radical R_1 o R_2 puede estar sustituido con un sustituyente adicional que se define como los sustituyentes mencionados anteriormente para el otro grupo metileno del anillo.

55 Otros derivados son aquellos en los que uno o ambos de los átomos de oxígeno del anillo son reemplazados por átomos de azufre y aquellos en los que, alternativa o adicionalmente, el átomo de oxígeno de carbonilo es reemplazado por un átomo de azufre.

60 Los compuestos orgánicos utilizados como agentes de expansión que comprenden al menos dos grupos carbonato cíclico se preparan preferiblemente haciendo reaccionar un epóxido u oxetano con dióxido de carbono, en particular los compuestos de fórmula (II) se preparan así. En la reacción de un epóxido, se obtiene un compuesto que tiene un carbonato cíclico de cinco miembros, mientras que, en la reacción de un oxetano, se obtiene un compuesto que tiene un carbonato cíclico de seis miembros. Se da preferencia particular al uso de los compuestos orgánicos usados como agentes de expansión que comprenden al menos dos grupos carbonato cíclico preparados haciendo

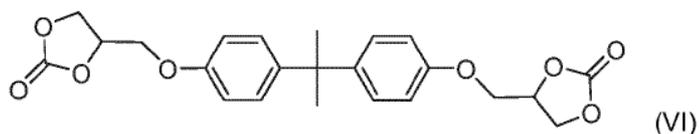
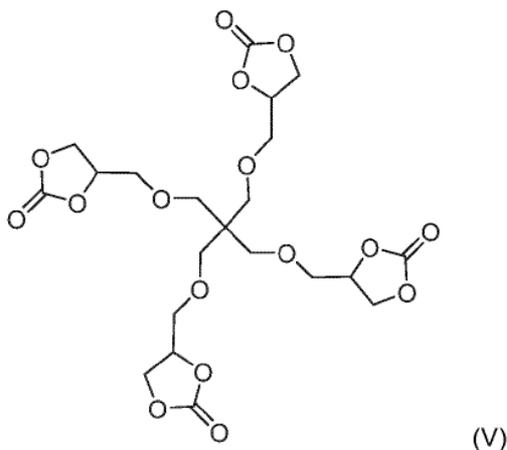
reaccionar un poliepóxido con dióxido de carbono. Se da preferencia particular a los epóxidos que se basan en un poliéter alifático polivalente, como éteres de pentaeritritol, o epóxidos aromáticos, en particular epóxidos a base de derivados de bisfenol. Cuando se hace reaccionar un poliepóxido (compuesto que tiene al menos dos, en particular exactamente dos grupos epóxido por molécula) con dióxido de carbono, la reacción no necesariamente tiene lugar por completo, preferiblemente tiene lugar una conversión del 70 al 100% de los grupos epóxido. Sin embargo, se prefiere una implementación completa.

En otra realización preferida más de la presente invención, el compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos carbonato cíclico usados como agente de expansión es un compuesto de fórmula (III) o (IV).



En este documento, cada b y cada c es independientemente un número natural de 1 a 5, preferiblemente 1 o 2, y más preferiblemente 1. Cada b puede ser igual o diferente como cada c. Preferiblemente, cada b y cada c son iguales. Además, cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en O y S. Preferiblemente, cada X es O.

En otra realización preferida más, el compuesto orgánico usado como agente de expansión que comprende al menos dos grupos carbonato cíclico es un compuesto de la fórmula (V) o (VI)



Los carbonatos orgánicos según la invención son sintéticamente accesibles a través de un epóxido y CO₂ correspondientes como materiales de partida en presencia de un catalizador en condiciones moderadas.

5 Las composiciones termoexpandibles contienen los compuestos orgánicos utilizados como agentes de expansión que comprenden al menos dos grupos carbonato cíclico en una cantidad del 0,1 al 40% en peso, preferiblemente del 1 al 35% en peso, con preferencia particular, del 5 al 35% en peso, más preferiblemente del 10 al 30% en peso, y lo más preferiblemente del 15 al 25% en peso. A menos que se especifique lo contrario, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición total antes de la expansión.

10 En otra realización preferida, las composiciones termoexpandibles contienen los compuestos orgánicos utilizados como agentes de expansión que comprenden al menos dos grupos carbonato cíclico en una cantidad del 0,1 al 40% en peso, preferiblemente del 1 al 35% en peso, con preferencia particular, del 5 al 35% en peso, más preferiblemente del 10 al 30% en peso, y lo más preferiblemente del 15 al 25% en peso, referido en cada caso al sistema aglutinante (peso total de la composición total antes de la expansión sin agentes de relleno).

15 Opcionalmente, se pueden añadir agentes de expansión químicos y/o físicos adicionales a la composición de acuerdo con la invención.

20 En una realización particularmente preferida, el agente de expansión se introduce como un "lote maestro" en la composición termoexpandible. Por lote maestro se entiende una premezcla del agente de expansión por utilizar, por ejemplo, con un polímero, preferiblemente el al menos un polímero. Además de las ventajas de procedimiento, este enfoque tiene la ventaja de que el agente de expansión se puede distribuir de manera particularmente homogénea y suave, lo que resulta en menos calor debido al amasado/mezclado. El agente de expansión puede protegerse así de la descomposición accidental.

25 Preferiblemente, las composiciones expandibles están libres de ADCA (azodicarbonamida) y OBSH (4,4'-oxibis(bencensulfonilhidrazida), especialmente libres de ADCA (azodicarbonamida), OBSH (4,4'-oxibis(bencensulfonilhidrazida)), DNPT (dinitrosopentametilentetiletetramina), PTSS (p-toluensemicarbazida), BSH (bencen-4-sulfonohidrazida), TSH (toluen-4-sulfonohidrazida) y 5-PT (5-feniltetrazol), más preferiblemente libres de otros agentes de expansión exotérmicos, especialmente libres de otros agentes de expansión. Preferiblemente, las composiciones expandibles están libres de carbonatos inorgánicos. "Libre de" como se usa en este contexto significa que la cantidad de la sustancia correspondiente en la mezcla de reacción es inferior al 0,05% en peso, preferiblemente inferior al 0,01% en peso, más preferiblemente inferior al 0,001% en peso, referido al peso total de la mezcla de reacción, en particular completamente libre.

35 En general, las composiciones termoexpandibles descritas en este documento contienen, además de los agentes de expansión descritos anteriormente, al menos un aglutinante reactivo y al menos un endurecedor y/o acelerador.

40 Preferiblemente, el endurecedor y/o acelerador está generalmente presente en una cantidad total de al menos el 0,25% en peso, y más preferiblemente al menos el 1,5% en peso, referido a la composición total. Sin embargo, generalmente no se requiere más de un total del 5% en peso referido a la masa total de la composición. Sin embargo, la proporción del endurecedor y/o acelerador puede variar ampliamente dependiendo del sistema utilizado.

45 La proporción del aglutinante reactivo en la composición general generalmente puede variar del 2 al 65% en peso. Sin embargo, la proporción de aglutinante puede variar ampliamente dependiendo del sistema utilizado. Los aglutinantes reactivos preferidos de las composiciones termoexpandibles se seleccionan del grupo de epóxidos, cauchos y polímeros reticulables peroxidicamente.

50 En una realización preferida, como para las formulaciones de expansión a baja temperatura, los aglutinantes reactivos tienen un punto de fusión (determinable por DSC según la norma ASTM D3417) por debajo de la temperatura de descomposición del agente de expansión. En una realización ventajosa, por ejemplo, para formulaciones expansivas a baja temperatura, los agentes de expansión tienen una temperatura de descomposición por debajo de 175°C, preferiblemente entre 175 y 120°C y el al menos un aglutinante reactivo tiene un punto de fusión por debajo de 100°C, preferiblemente entre 75 y 55°C y/o un índice de flujo de fusión MFI mayor de 6 g/10 min, preferiblemente entre 10 y 6 g/10 min. En otra realización ventajosa, por ejemplo, para formulaciones expansivas a alta temperatura, los agentes de expansión tienen una temperatura de descomposición superior a 175°C, preferiblemente entre 175 y 240°C y el al menos un aglutinante reactivo tiene un punto de fusión inferior a 125°C, preferiblemente entre 100 y 80°C y/o un índice de flujo de fusión MFI de menos de 6 g/10 min, preferiblemente entre 1,5 y 6 g/10 min. En las dos realizaciones, se prefiere en cada caso que el aglutinante reactivo tenga dicha temperatura de fusión y la MFI mencionadas.

60 Un objeto preferido contiene epóxidos como aglutinante reactivo. Como resinas epoxídicas son apropiados una variedad de poliepóxidos, que tienen al menos 2 grupos 1,2-epoxi por molécula. El equivalente de epóxido de estos poliepóxidos puede variar entre 150 y 50.000, preferiblemente entre 170 y 5.000. Los poliepóxidos pueden ser, en principio, compuestos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los poliglicidiléteres preparados por reacción de

epiclorhidrina o epibromhidrina con un polifenol en presencia de álcali. Ejemplos de polifenoles adecuados son resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, 1,5-hidroxinaftalina. Otros polifenoles adecuados como base para los poliglicidiléteres son los productos de condensación conocidos de resinas de novolaca de tipo fenol y formaldehído o acetaldehído.

Otros poliepóxidos adecuados son los poliglicidiléteres de polialcoholes o diaminas. Estos poliglicidiléteres se derivan de alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano.

Otros poliepóxidos son poliglicidilésteres de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, reacciones de glicidol o epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o ácido graso dimérico.

Otros epóxidos se derivan de los productos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos olefínicamente insaturados o de aceites y grasas nativos.

Dependiendo de la aplicación, puede preferirse que la composición contenga adicionalmente una resina flexibilizante. En este caso, también puede tratarse de una resina epoxi. Como resinas epoxídicas flexibilizantes, pueden usarse los aductos conocidos de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo (CTBN) y resinas epoxídicas líquidas a base del diglicidiléter de bisfenol A. Ejemplos concretos son los productos de reacción Hycar CTBN 1300 X8, 1300 X13 o 1300 X15 de la empresa B. F. Goodrich con resinas epoxídicas líquidas. Además, los productos de reacción de polialquilenglicoles terminados en amino (Jeffamine) pueden usarse con un exceso de poliepóxidos líquidos. En principio, también es posible usar productos de reacción de prepolímeros mercaptofuncionales o polímeros de tiol líquidos con un exceso de poliepóxidos como resinas epoxídicas flexibilizantes según la invención. Sin embargo, son muy particularmente preferidos los productos de reacción de ácidos grasos poliméricos, en particular ácido graso dimérico con epiclorhidrina, glicidol o en particular diglicidiléter de bisfenol A (DGBA).

Las preparaciones termoexpandibles contienen preferiblemente al menos 5% en peso de al menos un epóxido. Se prefieren particularmente las preparaciones termoexpandibles que contienen del 5 al 70% en peso, en particular del 20 al 50% en peso, de al menos un epóxido, en cada caso referido a la masa total de la preparación termoexpandible.

Como endurecedores termoactivables o latentes para el sistema aglutinante de resina epoxi de los componentes mencionados, pueden usarse guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas y/o mezclas de las mismas. En este caso, los endurecedores pueden estar estequiométricamente involucrados en la reacción de curado. Sin embargo, también pueden ser catalíticamente activos. Ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y, más particularmente, cianoguanidina (diciandiamida). Como representantes de derivados de guanamina adecuados se han de mencionar resinas de benzoguanamina alquiladas, resinas de benzoguanamina o metoximetil-etoximetilbenzoguanamina. Para cuerpos moldeados termoendurecibles de un componente, el criterio de selección es la baja solubilidad de estas sustancias a temperatura ambiente en el sistema de resina, de modo que aquí se prefieren endurecedores sólidos finamente molidos. En particular, es adecuada la diciandiamida. Esto asegura una buena estabilidad de almacenamiento de los cuerpos moldeados termoendurecibles.

Adicionalmente o en lugar de los endurecedores mencionados anteriormente, se pueden usar ureas sustituidas catalíticamente activas. Son en particular la p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurona), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurona) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurona). En principio, también es posible usar acril- o alquilaminas terciarias catalíticamente activas, por ejemplo, los derivados de bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina. Sin embargo, estos a menudo tienen una solubilidad demasiado alta en el sistema adhesivo, de modo que aquí no se logra una estabilidad de almacenamiento útil del sistema de un componente. Además, se pueden usar diversos derivados de imidazol, preferiblemente sólidos, como aceleradores catalíticamente activos. Ejemplos representativos incluyen 2-etil-2-metilimidazol, N-butimidazol, bencimidazol y N-alquil C₁₋₁₂-imidazoles o N-arilimidazoles. Particularmente preferido es el uso de una combinación de endurecedor y acelerador en forma de las denominadas diciandiamidas aceleradas en forma finamente molida. Como resultado, la adición por separado de aceleradores catalíticamente activos al sistema de curado epoxi es innecesaria.

Para mejorar la resistencia al impacto, también pueden estar presentes uno o más de los llamados "modificadores del impacto", como se conoce en la técnica para este propósito. Ejemplos son las resinas termoplásticas que preferiblemente tienen grupos reactivos con grupos epoxi. Además, los cauchos naturales o sintéticos son adecuados para este propósito. Se pueden encontrar ejemplos concretos en el documento WO 2007/004184 en los párrafos [27] y [28] (páginas 6 y 7).

Otro artículo preferido contiene al menos un aglutinante reactivo a base de cauchos naturales y/o sintéticos. Además de los aglutinantes reactivos a base de cauchos naturales y/o sintéticos (es decir, elastómeros que contienen doble enlace olefínico), la composición contiene preferiblemente al menos un agente vulcanizante. En una realización preferida de composiciones termoexpandibles a base de cauchos naturales y/o sintéticos, la composición comprende:

- 0-10% en peso, preferiblemente 1-10% en peso, de caucho(s) sólido(s) que tienen un peso molecular de 100.000 o más

- 5-50% en peso de polieno(s) líquido(s) que tienen un peso molecular inferior a 20.000 y

- un sistema de vulcanización que consiste en azufre y uno o más aceleradores orgánicos y/u óxidos metálicos.

Los cauchos líquidos o elastómeros se pueden seleccionar en este caso del siguiente grupo de homo- y/o copolímeros:

Polibutadienos, en particular los 1,4- y 1,2-polibutadienos, polibutenos, poliisobutilenos, 1,4- y 3,4-poliisoprenos, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, en donde estos polímeros pueden tener grupos funcionales terminales y/o laterales (distribuidos estadísticamente). Ejemplos de tales grupos funcionales son grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico o epoxi. El peso molecular medio en peso M_w de estos cauchos líquidos es típicamente inferior a 20.000 g/mol, preferiblemente de entre 900 y 10.000 (medido por GPC respecto de un estándar de poliestireno).

La proporción de caucho líquido en la composición general depende en este caso de la reología deseada de la composición no curada y de las propiedades mecánicas deseadas de la composición curada. El nivel de caucho líquido o elastómero normalmente varía entre el 5 y el 50% en peso de la formulación total. Aquí, se ha demostrado que es conveniente utilizar preferiblemente mezclas de cauchos líquidos de diferentes pesos moleculares y diferentes configuraciones con respecto a los dobles enlaces restantes. Para lograr una adhesión óptima a los diversos sustratos, un componente de caucho líquido que tiene grupos hidroxilo o grupos de anhídrido de ácido se usa proporcionalmente en las formulaciones particularmente preferidas. Al menos uno de los cauchos líquidos debe contener una alta proporción de dobles enlaces cis-1,4, y otro, una alta proporción de dobles enlaces de vinilo.

Los cauchos sólidos adecuados tienen un peso molecular significativamente más alto ($M_w = 100.000$ o más) en comparación con los cauchos líquidos. Los ejemplos de cauchos adecuados son polibutadieno, preferiblemente con una proporción muy alta de dobles enlaces cis-1,4 (típicamente más del 95%), caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno-acrilonitrilo, caucho de isopreno sintético o natural, caucho de butilo o caucho de poliuretano.

Para las composiciones a base de cauchos naturales y/o sintéticos, son adecuados una variedad de sistemas de vulcanización tanto a base de azufre elemental, como también sistemas de vulcanización sin azufre elemental; estos últimos incluyen los sistemas de vulcanización a base de disulfuros de tiuram y peróxidos. Particularmente preferidos son los sistemas de vulcanización a base de azufre elemental y aceleradores de vulcanización orgánicos y compuestos de zinc. El azufre en polvo se usa en cantidades del 0,1 al 15% en peso, referido a la composición total, de cantidades de entre el 0,2 y el 8% en peso, con preferencia muy particular, de entre el 1 y el 4% en peso. Como aceleradores orgánicos son adecuados los ditiocarbamatos (en forma de sus sales de amonio o metal), xantogenatos, compuestos de tiuram (monosulfuros y disulfuros), compuestos de tiazol, aceleradores de aldehído/amina (por ejemplo, hexametilentetramina) y aceleradores de guanidina, en donde se usa muy preferiblemente el disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS). También es preferible usar un sistema combinado de vulcanización de azufre elemental, los aceleradores antes mencionados y una oxima de quinona tal como p-benzoquinona dioxima o un compuesto de nitrosobenceno tal como p-dinitrosobenceno. Los aceleradores orgánicos se usan en cantidades de entre el 0,5 y el 8% en peso, en base a la formulación total, preferiblemente de entre el 1 y el 3% en peso. En el caso de los compuestos de zinc que actúan como aceleradores, es posible elegir entre las sales de zinc de ácidos grasos, ditiocarbamatos de zinc, carbonatos de zinc básicos y en particular óxido de zinc finamente dividido. El contenido de compuestos de zinc está en el intervalo de entre el 0,5 y el 10% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 5% en peso. Además, otros excipientes típicos de vulcanización del caucho tales como, por ejemplo, los ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico) pueden estar presentes en la formulación.

El sistema de vulcanización también puede estar libre de azufre elemental. Por ejemplo, es posible usar peróxidos, preferiblemente peróxidos orgánicos, como sistema de vulcanización. Los ejemplos son: los peróxidos de ejemplo y preferidos son los mencionados a continuación. Las cantidades de peróxidos utilizadas son preferiblemente: 0,3 al 4,5% en peso, referido a la composición total.

Aunque estas composiciones generalmente ya tienen una muy buena adhesión a los sustratos debido al contenido de caucho líquido con grupos funcionales, si es necesario, se pueden agregar adhesivos y/o promotores de adhesión. Para ello, son apropiadas, por ejemplo, resinas de hidrocarburos, resinas fenólicas, resinas de terpenofenol, resinas de resorcinol o sus derivados, ácidos o ésteres de resina modificados o no modificados (derivados de ácido abiótico), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos y copolímeros que contienen anhídrido.

5 También la adición de resinas de poliepóxido en pequeñas cantidades (<1% en peso) puede mejorar la adhesión de algunos sustratos. Para esto, sin embargo, preferiblemente las resinas epoxídicas sólidas se usan con un peso molecular muy superior a 700 en forma finamente triturada, de modo que las formulaciones todavía están sustancialmente libres de resinas epoxídicas, especialmente aquellas que tienen un peso molecular inferior a 700. Si se usan adhesivos o promotores de adhesión, su tipo y cantidad depende de la composición polimérica del adhesivo/sellador, la resistencia deseada de la composición curada y el sustrato al que se aplica la composición. Resinas pegajosas típicas (adhesivos) como, por ejemplo, las resinas fenólicas terpénicas o los derivados de ácidos de resina se usan normalmente en concentraciones de entre el 5 y el 20% en peso, los promotores de adhesión típicos tales como poliaminas, poliaminoamidas o derivados de resorcinol se usan en el intervalo entre el 0,1 y el 10% en peso.

En una realización preferida adicional de composiciones termoexpandibles a base de cauchos naturales y/o sintéticos, las composiciones contienen

15 - del 15 al 70% en peso, preferiblemente del 20 al 40% en peso de al menos un elastómero termoplástico, preferiblemente un copolímero de bloque de estireno/butadieno o estireno/isopreno;

20 - del 5 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso de al menos un termoplástico no elastomérico (preferiblemente un copolímero de etileno/acetato de vinilo o etileno/acrilato de metilo) y

- del 0,1 al 4% en peso de uno o más agentes vulcanizantes, prefiriéndose los mencionados anteriormente, en particular azufre.

Además, las composiciones pueden contener preferiblemente los siguientes componentes en forma individual o en combinación:

25 - del 0,01 al 2% en peso, preferiblemente del 0,05% al 1% en peso de al menos un estabilizador o antioxidante;

30 - del 0,1 a 15% en peso, preferiblemente del 2 al 10% en peso de al menos una resina adhesiva;

- del 0,1 a 15% en peso, preferiblemente del 2 al 10% en peso de al menos un plastificante;

35 - entre el 0,5 y el 8% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 3% en peso de al menos un acelerador orgánico, en particular los mencionados anteriormente;

- entre el 0,5 y el 10% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 5% en peso de al menos un compuesto de zinc que actúa como un acelerador, en particular óxido de zinc finamente dividido.

40 En este caso, los porcentajes se expresan como porcentajes en peso sobre el peso total del material termoexpandible.

45 Es preferible usar un elastómero termoplástico cuyo punto de reblandecimiento no sea mayor que la temperatura a la cual el agente de expansión comienza a activarse, preferiblemente el punto de reblandecimiento es al menos aproximadamente 30°C menor que la temperatura de activación del agente de expansión. El punto de reblandecimiento está determinado por DSC.

50 El elastómero termoplástico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en poliuretanos termoplásticos (TPU) y copolímeros de bloque (incluidos los copolímeros de bloque lineales y radiales) de los tipos A-B, A-B-A, A-(-B-A)n-B y (A-B)n-Y, donde A es un bloque de polivinilo aromático ("duro") y el bloque B es un bloque de goma de polibutadieno, poliisopreno o similar, que puede estar parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado, Y es un compuesto polifuncional y n es un número entero de al menos 3. La hidrogenación del bloque B elimina originalmente los dobles enlaces presentes y aumenta la estabilidad térmica del copolímero de bloque. Preferiblemente, sin embargo, no hay hidrogenación.

55 Los copolímeros de bloque adecuados incluyen, pero no se limitan a copolímeros SBS (estireno/butadieno/estireno), copolímeros SIS (estireno/isopreno/estireno), copolímeros SEPS (estireno/etileno/propileno/estireno), copolímeros SEEPS (estireno/etileno/etileno/propileno/estireno) o copolímeros SEBS (estireno/etileno/butadieno/estireno). Los copolímeros de bloque particularmente adecuados son los polímeros tribloque de estireno/isopreno/estireno, así como sus derivados total o parcialmente hidrogenados, en los que el bloque de poliisopreno contiene preferiblemente una proporción relativamente alta de unidades de monómero derivadas de isopreno con una configuración 1,2 y/o 3,4.

65 Preferiblemente, al menos aproximadamente el 50% de las unidades de monómero de isopreno polimerizado se copolimerizan en una configuración 1,2 y/o 3,4 con el resto de las unidades de isopreno que tienen una configuración 1,4. Dichos copolímeros de bloque están disponibles, por ejemplo, en Kuraray Co., Ltd. con el nombre comercial HYBRAR.

En ciertas realizaciones preferidas de la invención, los bloques “duros” tienen una proporción en peso de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30% en peso del copolímero de bloque y los bloques “blandos”, de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85 % en peso del copolímero de bloque.

5 La temperatura de transición vítrea de los bloques “blandos” es preferiblemente de aproximadamente -80°C a aproximadamente 10 °C, mientras que la temperatura de transición vítrea de los bloques “duros” es preferiblemente de aproximadamente 90°C a aproximadamente 110°C. El índice de flujo de fusión del copolímero de bloque es, con preferencia, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 g/10 min (medido de acuerdo con la norma ASTM
10 D1238, 190°C, 2,16 kg). Preferiblemente, el copolímero de bloque tiene un peso molecular medio en número de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 300.000 medido por GPC frente a un estándar de poliestireno.

15 Los poliuretanos termoplásticos (TPU) también se pueden usar como elastómeros termoplásticos, así como otros copolímeros de bloque que contienen segmentos duros y blandos tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque de poliestireno/polidimetilsiloxano, copolímeros de bloque de polisulfona/polidimetilsiloxano, copolímeros de bloque de poliéster/poliéter (por ejemplo, copoliésteres tales como los de tereftalato de dimetilo, poli(óxido de tetrametilen)glicol y tetrametilenglicol), copolímeros de bloque de policarbonato/polidimetilsiloxano y copolímeros de bloque de policarbonato/poliéter.

20 Los elastómeros termoplásticos distintos de los copolímeros de bloque son típicamente sistemas multifase o aleaciones finamente interdispersados y también pueden usarse, incluidas mezclas de polipropileno con cauchos de etileno-propileno (EPR) o cauchos de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

25 En esta realización con uno o más elastómeros termoplásticos, el material expandible contiene preferiblemente uno o más termoplásticos no elastoméricos. Al hacerlo, el termoplástico no elastomérico se selecciona, entre otras cosas, para mejorar las propiedades adhesivas y la procesabilidad de la composición expandible.

30 En general, será deseable utilizar un termoplástico no elastomérico cuyo punto de reblandecimiento no sea mayor que la temperatura a la cual el agente de expansión comienza a activarse, preferiblemente al menos aproximadamente 30°C por debajo de esa temperatura.

35 El termoplástico no elastomérico particularmente preferido incluye polímeros olefínicos, especialmente copolímeros de olefinas (por ejemplo, etileno) con monómeros no olefínicos (por ejemplo, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, ésteres de (met)acrilato como ésteres de alquilo C₁ a C₆ de ácido acrílico y ácido metacrílico). Copolímeros de etileno/acetato de vinilo (especialmente copolímeros que contienen de aproximadamente el 16 a aproximadamente el 35% en peso de acetato de vinilo) y copolímeros de etileno/acrilato de metilo (especialmente copolímeros con una proporción de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 35% en peso de acrilato de metilo).

40 En ciertas configuraciones de esta realización, la relación en peso de elastómero termoplástico a termoplástico no elastomérico es de al menos 0,5:1 o de al menos 1:1 y/o no más de 5:1 o 2,5:1.

45 La resina adhesiva puede seleccionarse del grupo que consiste en colofonia, resinas terpénicas, resinas fenólicas terpénicas, resinas de hidrocarburos provenientes de destilados de petróleo craqueados, resinas aromáticas pegajosas, talloils, resinas de cetona y resinas de aldehído. Las resinas de colofonia apropiadas son en particular ácido abiético, ácido levopimarico, ácido neoabiético, ácido dextropimarico, ácido palústrico, ésteres alquílicos de los ácidos de resina anteriores y productos hidrogenados de derivados de ácido de resina.

50 Ejemplos de plastificantes adecuados son los ésteres de alquilo de ácidos dibásicos (por ejemplo, ésteres de ftalato), diaril éteres, benzoatos de polialquilenglicoles, fosfatos orgánicos y ésteres de ácido alquilsulfónico de fenol o cresol.

55 Un objeto muy particularmente preferido de la invención comprende, además del agente de expansión en las composiciones termoexpandibles como el sistema aglutinante, al menos un polímero reticulable peroxídicamente y al menos un peróxido como endurecedor.

60 En principio, todos los polímeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos que pueden ser peroxídicamente reticulados son adecuados como polímeros reticulables con peróxido. El experto en la técnica designa como “reticulables peroxídicamente” a los polímeros en los que, por la acción de un iniciador de radicales, un átomo de hidrógeno puede extraerse de la cadena principal o lateral, dejando atrás un radical que ataca a otras cadenas poliméricas en una segunda etapa de reacción.

65 En una realización preferida, el al menos un polímero reticulable peroxídicamente se selecciona de copolímeros en bloque de estireno-butadieno, copolímeros en bloque de estireno-isopreno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo funcionalizados, copolímeros de etileno-acrilato de butilo funcionalizados, copolímeros de etileno-acrilato de metilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico, copolímeros de etileno-acrilato de 2-etilhexilo, copolímeros de

etileno-éster acrílico y poliolefinas tales como, por ejemplo, polietileno o polipropileno.

De acuerdo con la invención, se entiende por copolímero funcionalizado un copolímero que está provisto de grupos hidróxido adicionales, grupos carboxilo, grupos anhídrido, grupos acrilato y/o grupos metacrilato de glicidilo.

5 Particularmente ventajosos para los fines de la presente invención son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo funcionalizados, copolímeros de etileno-acrilato de butilo funcionalizados, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de bloque de estireno-butadieno, copolímeros de bloque de estireno-isopreno, copolímeros de etileno-acrilato de metilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo y copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico.

15 Se pueden lograr propiedades de adhesión particularmente buenas, en particular sobre láminas de metal aceitadas, si se usan preparaciones termocurables de acuerdo con la invención que contienen uno o más copolímeros de etileno-acetato de vinilo como polímeros únicos curables peroxídicamente, es decir, que las preparaciones termocurables excepto los copolímeros de etileno-acetato de vinilo están sustancialmente libres de otros polímeros curables peroxídicamente.

20 De acuerdo con la invención, las preparaciones termoexpandibles están "sustancialmente libres de polímeros curables peroxídicamente adicionales" si contienen menos del 3% en peso, preferiblemente menos del 1,5% en peso, con preferencia muy particular, menos del 0,5% en peso de un polímero reticulable peroxídicamente que no es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

25 Las preparaciones termoexpandibles que comprenden al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de acetato de vinilo del 9 al 30% en peso, en particular del 15 al 20% en peso, muy particularmente del 17,5 al 19% en peso, referido a la masa total del copolímero, son particularmente preferidos de acuerdo con la invención.

30 Además, se ha demostrado que es ventajoso si la preparación termoexpandible contiene un polímero reticulable peroxídicamente, en particular un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que tiene un índice de fusión de 0,3 a 400 g/10 min, en particular de 0,5 a 45 g/10 min. Son ventajosos los polímeros reticulables con peróxido, en particular los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que tienen un índice de fusión de 1,5 a 25 g/10 min, en particular de 2 a 10 g/10 min, muy particularmente de 2 a 8 g/10 min. Puede ser ventajoso según la invención si se usan dos o más polímeros con diferentes índices de fusión en las preparaciones termoexpandibles.

35 El índice de fusión se determina para este propósito en un reómetro capilar, en donde el polímero se funde a 190°C en un cilindro calentable y se fuerza a través de una boquilla definida (capilar) bajo una presión resultante de la carga de contacto (2,16 kg) (norma ASTM D1238). La masa que se escapa se determina en función del tiempo.

40 Las preparaciones termoexpandibles contienen preferiblemente al menos el 30% en peso de al menos un polímero reticulable peroxídicamente. Se prefieren particularmente las preparaciones termoexpandibles que contienen del 40 al 90% en peso, en particular del 50 al 80% en peso de al menos un polímero reticulable peroxídicamente, referido en cada caso en la masa total de la preparación termoexpandible.

45 Como un constituyente adicional además de los polímeros reticulables peroxídicamente, las preparaciones termoexpandibles pueden contener preferiblemente al menos un acrilato multifuncional de bajo peso molecular.

50 Por "acrilato multifuncional de bajo peso molecular" se entiende un compuesto que tiene al menos dos grupos acrilato y un peso molecular inferior a 2400 g/mol, preferiblemente inferior a 800 g/mol. En particular, han demostrado ser ventajosos aquellos compuestos que tienen dos, tres o más grupos acrilato por molécula.

55 Los acrilatos difuncionales preferidos son dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de triciclodecandimetanol, 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.

60 Los acrilatos preferidos de bajo peso molecular que tienen tres o más grupos acrilato son triacrilato de glicerina, hexaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol (PETA-3), tetraacrilato de tetrametilolmetano (TMMT), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de pentaeritritol (PETMA-3), tetraacrilato de di-(trimetilolpropano) (TMPA), tetraacrilato de pentaeritritol (PETA-4), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), tri(2-acriloxietil)isocianurato y tri(2-metacriloxietil)trimelitato, así como sus derivados etoxilados y propoxilados con un contenido de 35 unidades de EO como máximo y/o 20 unidades de PO como máximo.

65 Las formulaciones termoexpandibles 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 (PETA-3), tetraacrilato de tetrametilolmetano (TMMT),

trimetacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-(trimetilolpropano) (TMPA) y tetraacrilato de pentaeritritol (PETA-4) son muy particularmente preferidas de acuerdo con la invención.

Además de los acrilatos de bajo peso molecular, las preparaciones termoexpandibles pueden contener otros correticuladores tales como, por ejemplo, compuestos alílicos tales como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimesato de trialilo, trimelitato de trialilo (TATM), piromelitato de tetraalilo, dialil éster de 1,1,3-trimetil-5-carboxi-3-(4-carboxifenil)indeno, trimelitato de trimetilolpropano (TMPTM) o fenilen-dimaleimidias.

Se ha demostrado que es particularmente ventajoso si las preparaciones termoexpandibles contienen al menos un acrilato multifuncional de bajo peso molecular seleccionado entre diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).

Los acrilatos multifuncionales de bajo peso molecular se encuentran en las preparaciones termoexpandibles, preferiblemente en una cantidad del 0,2 al 2,5% en peso, en particular del 0,4 al 1,4% en peso, en cada caso referido a la masa total de preparación termoexpandible.

Como un sistema endurecedor para el polímero reticulable peroxidicamente, las preparaciones termoexpandibles contienen preferiblemente al menos un peróxido. En particular, los peróxidos orgánicos son adecuados, tales como, por ejemplo, peróxidos de cetona, peróxidos de diacilo, perésteres, peracetales e hidroperóxidos. Particularmente preferidos son, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilo, bis(tert-butilperoxi)-diisopropilbenceno, di(tert-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxidicarbonato de di-alquilo, diperoxicetales (por ejemplo, 1,1-di-tert-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano), peróxidos de cetona (por ejemplo, peróxidos de metiletilcetona) y valeratos de 4,4-di-tert-butilperoxi-n-butilo.

Particularmente preferidos son, por ejemplo, los peróxidos comercializados por la empresa Akzo Nobel, 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-tert-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano, peróxido de tert-butilcumilo, di(tert-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, butil-4,4-di(tert-butilperoxi)valerato, tert-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato, 1,1-di-(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, tert-butilperoxibenzoato, peróxido de di-(4-metilbenzoilo) y peróxido de dibenzoilo.

También ha demostrado ser ventajoso si los peróxidos utilizados son sustancialmente inertes a temperatura ambiente y se activan recién cuando se calientan a temperaturas más altas (por ejemplo, cuando se calienta a temperaturas de entre 130°C y 240°C). Es particularmente ventajoso si el peróxido usado a 65°C tiene una vida media de más de 60 minutos, es decir, después de calentar la preparación termoexpandible que contiene el peróxido a 65°C durante 60 minutos, menos de la mitad del peróxido usado se ha descompuesto. De acuerdo con la invención, pueden ser particularmente preferidos aquellos peróxidos que tienen una vida media de 60 minutos a 115°C.

Se da preferencia particular a al menos un peróxido seleccionado del grupo que consiste en di(tert-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, 1,1-di(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peróxido de dibenzoilo y diperoxido de di-tert-butil-1,1,4,4-tetrametilbut-2-in-1,4-ileno.

Además, es ventajoso según la invención si al menos uno o los peróxidos se usan en una forma aplicada a un vehículo inerte sólido, tal como, por ejemplo, carbonato de calcio y/o sílice y/o caolín.

Preferiblemente, el peróxido se selecciona de modo que la temperatura de reticulación T90 sea inferior, preferiblemente 15 - 35°C inferior a la temperatura de descomposición del agente de expansión. Como resultado, se favorece un alto rendimiento de gas y, por lo tanto, una alta expansión del material. La temperatura de reticulación T90 se define como la temperatura a la cual se logra un 90% de reticulación del material en 12 minutos.

El al menos uno o los peróxidos están en las preparaciones termoexpandibles según la invención, preferiblemente en una cantidad del 0,2 al 2% en peso, en particular en una cantidad del 0,5 al 1,3% en peso, respectivamente como contenido de sustancia activa de peróxido referido a la masa total de la preparación termoexpandible.

Además, es ventajoso si la relación de masa del al menos un peróxido a al menos un acrilato multifuncional de bajo peso molecular es al menos 1:3. De acuerdo con la invención, se logra una relación en masa de al menos 1:3 siempre que la formulación contenga como máximo 3 g de acrilato multifuncional de bajo peso molecular, en base a 1 g de peróxido. Se prefiere particularmente una relación en masa de al menos 1:2,5, en particular de al menos 1:1,6.

Al elegir esta relación de masa, de acuerdo con la invención, es posible que la conexión, es decir, la adhesión a la lámina opuesta, se mejore. Se ha encontrado que las preparaciones termoexpandibles según la invención, en particular en cuellos de botella del sistema a sellar, tienen una mejor adhesión, ya que la espuma penetra incluso en esquinas muy pequeñas y ángulos agudos, permitiendo así un sellado más completo del sistema.

Como un componente adicional, la composición termoexpandible comprende al menos un catalizador. En el caso de

este catalizador, se trata de un elemento o compuesto que cataliza la liberación de CO₂. Esto se realiza mediante la descomposición del al menos un carbonato orgánico según la invención. En principio, todos los elementos y compuestos conocidos en la técnica que catalizan la descomposición de carbonatos orgánicos son adecuados para este propósito. En una realización preferida de la presente invención, el al menos un catalizador es un ácido de Lewis y/o un ácido de Brønsted.

“Ácido de Lewis” y “ácido de Brønsted”, como se usan en el presente documento, se refieren a los significados comunes de cada uno de estas expresiones. Un ácido de Lewis es un aceptor de pares de electrones capaz de unir pares de electrones. Un ácido de Brønsted es un compuesto capaz de liberar protones (H⁺). Aquí los ácidos de Brønsted también pueden cumplir la propiedad de un ácido de Lewis, y viceversa. Preferiblemente, el al menos un catalizador se selecciona del grupo que consiste en complejos metálicos, sales metálicas, ácidos minerales y sus sales y ácidos carboxílicos y sus sales.

Como ácido de Brønsted, es posible usar todos los ácidos de Brønsted conocidos en la técnica anterior que sean adecuados para este propósito. Estos incluyen ácidos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos y ácidos minerales. “Ácido carboxílico”, como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que lleva al menos un grupo carboxilo (-C(=O)OH). Como el ácido carboxílico, se puede usar cualquiera de los ácidos carboxílicos conocidos en la técnica que sean adecuados para este propósito. Estos incluyen, pero no se limitan a ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido acrílico, ácido oleico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido nicotínico, ácido cítrico y ácidos de azúcar. “Ácido mineral”, como se usa en el presente documento, se refiere al significado general de esta expresión e incluye, por ejemplo, los ácidos HCl, H₂SO₄, HNO₃ y H₃PO₄.

Como ácido de Lewis, es posible utilizar todos los ácidos de Lewis conocidos en la técnica que sean adecuados para este propósito. Estos incluyen, pero no se limitan a BF₃, AlCl₃, SiCl₄, PF₅, PPh₃ y sales de los anteriores.

“Complejos metálicos”, como se usan en el presente documento, se refieren a compuestos que tienen al menos un ion metálico rodeado por al menos un ligando. Aquí, los ligandos son inorgánicos u orgánicos y opcionalmente llevan una carga eléctrica. Si el ligando lleva una carga eléctrica, forma una llamada “sal metálica” junto con el ion metálico. Por lo tanto, las sales metálicas forman un subconjunto de los complejos metálicos. Los complejos metálicos tienen la fórmula M_nX_m, donde M es al menos un ion metálico, X es al menos un ligando, y m y n son cada uno un número natural. Estos iones metálicos son preferiblemente iones de los metales de transición. En principio, se pueden usar todos los metales que son conocidos en la técnica y adecuados para este propósito. Estos incluyen, entre otros, metales de cualquier carga, como K⁺, Na⁺, Li⁺, Cu⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ y Fe³⁺. En principio, todos los ligandos conocidos en la técnica y adecuados para este propósito pueden usarse y pueden servir para neutralizar la carga del ion metálico. Estos ligandos incluyen, entre otros, ligandos monodentados y polidentados, llamados quelantes, tales como F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, acetilacetona (acac), etilendiamina(s), oxalato y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Preferiblemente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en FeSO₄, Co(acac)₂, Cu(acac)₂, Zn(acac)₂ y mezclas de los mismos. Se da preferencia particular al uso de un catalizador que contiene cobre, en particular Cu(acac)₂, como catalizador.

Una combinación de un carbonato orgánico de fórmula (V) y/o (VI) y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en FeSO₄, Co(acac)₂, Zn(acac)₂ y Cu(acac)₂ es particularmente ventajosa. Una mezcla del carbonato orgánico de fórmula (VI) y Cu(acac)₂ ha resultado extremadamente ventajosa.

Además de los componentes mencionados anteriormente, las composiciones termoexpandibles pueden contener otros componentes convencionales, tales como rellenos, plastificantes, diluyentes reactivos, excipientes reológicos, agentes humectantes, promotores de adhesión, agentes antienviejecimiento, estabilizadores y/o pigmentos de color.

Ejemplos de rellenos adecuados son las diversas tizas trituradas o precipitadas, carbonatos de calcio y magnesio, talco, grafito, barita, ácidos silícicos o sílice, y en particular rellenos de silicato, como la mica, por ejemplo, en forma de clorito, o rellenos de silicato de tipo silicato de aluminio, calcio y magnesio, por ejemplo, wollastonita. El talco es un relleno particularmente preferido. Preferiblemente, los rellenos están recubiertos preferiblemente con ácido esteárico o estearatos. Esto influye positivamente en el comportamiento de goteo.

Las cargas se usan preferiblemente en una cantidad del 0 al 60% en peso, especialmente del 0 al 50% en peso, preferiblemente del 0,1 al 40% en peso, más preferiblemente del 1 al 30% en peso, referido cada uno a la masa de toda la composición termoexpandible.

Los componentes colorantes, en particular los tintes negros a base de grafito y/o negro de humo, están preferiblemente presentes en las composiciones termoexpandibles según la invención en una cantidad del 0 al 2% en peso, en particular del 0,1 al 0,8% en peso, con preferencia muy particular, del 0,15 al 0,4% en peso, referido cada uno a la masa de la composición termoexpandible total.

Como antioxidantes o estabilizadores es posible usar, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos y/o tioéteres estéricamente impedidos y/o aminas aromáticas estéricamente impedidas, por ejemplo, glicol éster de ácido bis(3,3-

bis(4'-hidroxi-3-tert-butilfenil)butanoico) o incluso 4-metilfenol, producto de reacción con dicitlopentadieno e isobutileno (Wingstay L).

5 Los antioxidantes o estabilizadores están contenidos en las composiciones termoexpandibles de la invención, preferiblemente en una cantidad del 0 al 0,5% en peso, en particular del 0,1 al 0,3% en peso, referido cada uno a la masa de toda la composición termoexpandible,

10 Los diluyentes reactivos para resinas epoxi son sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epoxi (éteres de glicidilo o ésteres de glicidilo) con una estructura alifática o aromática. Estos diluyentes reactivos pueden, por un lado, servir para reducir la viscosidad del sistema aglutinante por encima del punto de reblandecimiento, por otro lado, pueden controlar el proceso de pregelificación mediante moldeo por inyección. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos adecuados son éteres de mono-, di- o triglicidilo de monoalcoholes C₆ a C₁₄ o alquilfenoles, así como los monoglicidil éteres de aceite de cáscara de nueces de cajú, diglicidil-éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, triglicidil éteres de trimetilolpropano y los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos C₆ a C₂₄ o mezclas de los mismos.

20 Las composiciones termoexpandibles de la invención se formulan preferiblemente para ser sólidas a 22°C. Una composición termoexpandible se denomina "sólida" según la invención si la geometría de esta composición no se deforma bajo la influencia de la gravedad a la temperatura indicada en 1 hora, en particular en 24 horas.

25 Las composiciones termoexpandibles de la presente invención se pueden preparar mezclando los componentes seleccionados en cualquier mezclador adecuado, como una amasadora, una amasadora doble Z, una mezcladora interna, una mezcladora de doble tornillo, una mezcladora continua o una extrusora, especialmente una extrusora de doble tornillo.

30 Aunque puede ser ventajoso calentar un poco los componentes para facilitar la obtención de una masa homogénea y uniforme, se debe tener cuidado de no alcanzar temperaturas que activen los endurecedores, aceleradores y/o agentes de expansión. La composición termoexpandible resultante puede conformarse inmediatamente después de su preparación, por ejemplo, mediante moldeo por soplado, granulación, moldeo por inyección, moldeo por compresión, estampado o extrusión.

35 La expansión de la composición termoexpandible es por calentamiento, en donde la composición se calienta durante cierto tiempo a cierta temperatura suficiente para provocar la activación del agente de expansión. La expansión tiene lugar durante la liberación de CO₂ de los carbonatos cíclicos. Dependiendo de la composición de la composición y las condiciones de la línea de producción, tales temperaturas están generalmente en el intervalo de 110 a 240°C, preferiblemente de 120 a 210°C, con un tiempo de residencia de 10 a 90 minutos, preferiblemente de 5 a 60 minutos.

40 En el campo de la construcción de vehículos, es particularmente ventajoso si la expansión de las composiciones de acuerdo con la invención tiene lugar durante el paso del vehículo a través del horno de curado por recubrimiento por inmersión catódica, de modo que se pueda prescindir de una etapa de calentamiento separada.

45 Las composiciones termoexpandibles de la presente invención pueden usarse en una amplia gama de aplicaciones de respaldo, relleno, sellador y adhesivo, por ejemplo, en la sección de mamparo para sellar cavidades en vehículos o como cuerpos moldeados de refuerzo estructural. Pero también es concebible un uso como adhesivo de rebase, por ejemplo, en la puerta o en el área del techo. Para tal fin, las composiciones termoexpandibles de acuerdo con la invención pueden aplicarse mediante extrusión directa. Sin embargo, las composiciones también pueden llevarse en forma extruida al sitio de aplicación y presionarse allí calentando y fundiendo el acero. Como tercera alternativa, la aplicación como coextrudado es concebible. En esta realización, se aplica una segunda composición pegajosa en una capa delgada debajo de la parte moldeada no adhesiva real de la composición termoexpandible de acuerdo con la invención. Esta segunda capa adhesiva se usa en el contexto de esta realización para fijar la parte moldeada en la carcasa.

50 Por consiguiente, las composiciones termoexpandibles son particularmente adecuadas para la producción de cuerpos moldeados, en particular piezas de mamparo para sellado de cavidades y/o piezas moldeadas de refuerzo de estructuras, es decir, para la producción de piezas que se utilizan en las cavidades de vehículos, luego se expanden calentando y simultáneamente endurecen y de esta manera la cavidad se sella y/o refuerza lo más completamente posible

60 En otro aspecto, la presente invención se refiere en consecuencia a un cuerpo moldeado que tiene una composición termoexpandible según la invención. Esto puede ser, por ejemplo, una parte de mamparo para sellar cavidades de un componente que tiene una forma que se adapta a la cavidad, o una parte de refuerzo estructural.

65 De acuerdo con la invención, se entiende que una "forma adaptada a la cavidad" significa todas las geometrías de las partes de mamparo que aseguran el sellado completo de la cavidad después de la expansión. En este caso, la

forma de la parte del mamparo se puede modelar individualmente a la forma de la cavidad y tener picos y/o curvas correspondientes; en el caso de las composiciones termoexpandibles de acuerdo con la invención con altos grados de expansión, pero también la introducción de una cantidad correspondientemente grande en forma invariable, por ejemplo, en forma de una oruga o una cadena cortada del material en la cavidad suficiente para garantizar un sello de la cavidad después de la expansión.

Dichas piezas de mamparo se producen habitualmente a partir de las composiciones termoexpandibles según la invención mediante técnicas de moldeo por inyección. Las composiciones termoexpandibles se calientan a temperaturas en el intervalo de 70 a 120°C y luego se inyectan en un molde de forma adecuada.

Los cuerpos moldeados según la invención pueden usarse en todos los productos que presentan cavidades. Además de los vehículos, por ejemplo, también son aviones, vehículos ferroviarios, aparatos electrodomésticos, muebles, edificios, paredes, tabiques o embarcaciones. Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para sellar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o endurecer componentes, en particular componentes huecos, y para unir componentes móviles usando las composiciones y cuerpos moldeados descritos en este documento. Preferiblemente, el procedimiento es un procedimiento para sellar cavidades un componente, en el que se introduce un mamparo de la invención en la cavidad y luego a una temperatura superior a 30°C, preferiblemente de 50°C y 250°C, más preferiblemente 80°C y 160°C se calienta de modo que la composición termoexpandible se expande y sella, llena o refuerza la cavidad.

Otro objeto de la presente invención es el uso de un cuerpo moldeado o parte de mamparo de acuerdo con la invención para el sellado acústico de cavidades en componentes y/o para el sellado de cavidades en componentes contra agua y/o humedad.

Otro objeto más de la presente invención es el uso de un cuerpo moldeado de acuerdo con la invención para reforzar o endurecer componentes, en particular componentes huecos.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención con más detalle, en donde la selección de ejemplos no pretende limitar el alcance de la presente invención. En las composiciones, todas las cantidades son partes en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1: Síntesis de carbonatos orgánicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono

El bromuro, el cloruro y el yoduro de tetrabutilamonio se obtuvieron de Acros. Los epóxidos D.E.R. 331 y D.E.R. 749 se obtuvieron de Dow Chemicals. Celloxide 2021P se obtuvo de Daicel y Prepo 2000LV de Henkel AG & Co KGaA.

Los carbonatos se prepararon usando un reactor de vidrio de 1 litro de dos partes equipado con un agitador mecánico hueco y un termómetro. La temperatura se mantuvo constante conectando el termómetro a una placa caliente. Se añadió hielo seco (CO₂) a otro matraz de base redonda de 1 litro. El gas liberado se introdujo a través de un tubo de polietileno a través del agitador hueco en el reactor principal. El epóxido se añadió al reactor con el catalizador apropiado (10% en peso del epóxido) y se calentó a 140°C con agitación constante. Se observaron burbujas en la mezcla de epoxi.

El matraz de base redonda de 1 litro se llenó con hielo seco cada 4-5 horas. Después de 2-3 días, la mezcla se volvió blanca y altamente viscosa. En este momento, la mezcla de reacción se enfrió.

TABLA 1: Síntesis de los carbonatos usando sales halogenadas de tetrabutilamonio como catalizadores

	Rendimiento después de 1 día*	Rendimiento después de 2 días*	Rendimiento después de 3 días*
Bromuro de tetrabutilamonio	77,8 %	~ 99 %	100 %
Cloruro de tetrabutilamonio	94,0 %	94 %	94 %
Yoduro de tetrabutilamonio	69,2 %	90,9 %	100 %

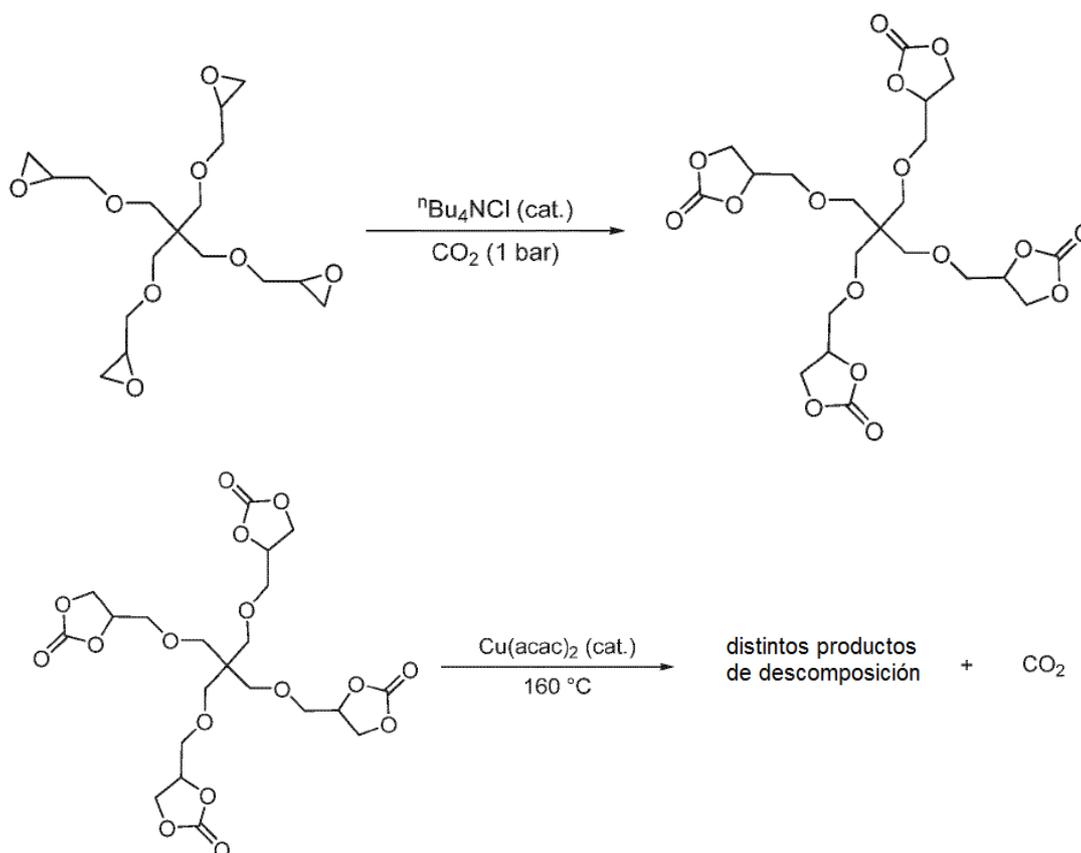
Epóxido: D.E.R. 331: 2,2-bis-[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]propano l Ningún disolvente. *Rendimiento calculado a partir de medición de ¹H RMN.

TABLA 2: Resinas epoxídicas que se usaron como materiales de partida para la síntesis de carbonatos orgánicos

Epóxido	Estructura molecular	Forma	EEW*	EGC**
D.E.R. 331	Producto de epíclorhidrina con bisfenol A	Líquida	182-192	5200-5500
Prepo 2000LV	Prepolímero	Líquida		
D.E.R. 749	Producto de epíclorhidrina y tetrametilolmetano (pentaeritritol)	Líquida	128-145	
Celloxide 2021P	Heterociclo doble	Líquida		

*EEW: peso equivalente de epóxido (g/eq); **EGC: contenido de grupos epóxido (mmol/kg)

5 La síntesis de un carbonato orgánico de fórmula (V) a partir de D.E.R. 749 usando cloruro de tetrabutilamonio como catalizador de síntesis y el mecanismo de descomposición usando $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como catalizador de descomposición se muestra en el siguiente esquema.



10 Ejemplo 2: Adhesivos termoendurecibles a base de epóxido que contienen los agentes de expansión según la invención

Primera receta

15 Kane Ace MX-125 (bisfenol A diglicidiléter + 25% de partículas de la cubierta del núcleo (copolímero de estireno-butadieno)) se obtuvo de Kaneka, Cab-o-Sil TS 720 y Monarch 580 de Cabot. Super 40 se obtuvo de Ulmer Weisskalk. Se obtuvieron esferas de vidrio 3M VS5500 de 3M. Kevlar 1F1464 se obtuvo de DuPont. Omyacarb 4HD se obtuvo de Omya. Dyhard UR700 (3-fenil-1,1-dimetilurea) y Dyhard 100SH (diciandiamida) se obtuvieron de Alz chem.

TABLA 3: Primera receta

	Compuesto	% en peso
1	D.E.R. 331	11,78%*
1	Kane Ace MX-125	23,56%*
1	Prepo 2000LV	15,26%*
2	Cab-o-Sil TS 720	1,88%*
3	Super 40	3,77%*
3	Esferas de vidrio 3M VS5500	13,95%*
4	Kevlar 1F1464	1,88%*
4	Omyacarb 4HD	16,58%*
5	Monarch 580	0,19%*
5	Dyhard UR700	0,19%*
5	Dyhard 100SH	3,96%*
6	Carbonato	7,00%*
6	Catalizador	**

*% del peso total / ** este parámetro es variable

5 La formulación se obtuvo mezclando paso a paso los ingredientes como se indica mediante la numeración en la Tabla 3. En un recipiente adaptado a las cantidades deseadas, se cargaron D.E.R. 331, Kane Ace MX-125 y Prepo 2000LV. La mezcla se realizó con un agitador mecánico (tipo MOLTENI/LABMAX P2 3/1 2001 acoplado con una bomba de vacío de membrana/MD 4C 3,0 m³/h). La mezcla se mezcló al vacío durante 15 minutos. Se añadió Cab-o-Sil TS 720 y se mezcló lentamente a presión atmosférica, seguido de una mezcla adicional al vacío. Después de 15 minutos, se agregaron Super 40 y las esferas de vidrio 3M VS5500 usando el mismo procedimiento que para Cab-o-Sil TS 700. Para las etapas 4, 5 y 6, los compuestos se añadieron a la mezcla y se mezclaron en cada caso durante 15 minutos a vacío.

La fracción en peso del catalizador se varió en función del carbonato (peso molecular) y la velocidad de reacción esperada. La mezcla resultante fue una formulación negra fibrosa.

15 Segunda receta

Graphtol Red LG se obtuvo de Clariant.

TABLA 4: Segunda receta de ensayo con menor viscosidad y sin rellenos fibrosos

	Compuesto	% en peso
1	D.E.R. 331	16,56%*
1	Kane Ace MX-125	33,20%*
1	Prepo 2000LV	21,52%*
2	Cab-o-Sil TS 720	2,64%*
5	Graphtol ROT LG	0,24%*
5	Dyhard UR700	0,24%*
5	Dyhard 100SH	5,60%*
6	Carbonato	20,00%*
6	Catalizador	**

*% del peso total / ** este parámetro es variable

5 La receta se preparó paso a paso de acuerdo con la Tabla 4. Se cargó un recipiente de polipropileno con los primeros compuestos. La mezcla se mezcló durante 1 minuto bajo 0,2 kPa a 2000 r/min con un mezclador de vacío THINKY PLATETARY Aro 310. Se eligió el mismo procedimiento para las siguientes etapas. La mezcla resultante es una formulación roja, pastosa.

10 Para analizar los carbonatos orgánicos obtenidos en el Ejemplo 1, las muestras de las formulaciones mencionadas anteriormente que contienen los carbonatos correspondientes (véase la Tabla 5) se curaron con calor y la expansión se determinó por el cambio de densidad. Además, se examinó la tasa de conversión en función de la pérdida de masa debido a la descomposición del carbonato. Se determinó que la densidad de la formulación de referencia completamente curada sin agente de expansión era de 1,06 g/cm³.

TABLA 5: Formulaciones con carbonatos		
Carbonato sintetizado por	pérdida de masa	densidad curado según
D.E.R. 331-carbonato	4,4 %	0,72
Prepo 2000LV-carbonato	5,0 %	0,95
D.E.R. 749-carbonato	1,9 %	0,67
Celloxide 2021P-carbonato	4,0 %	0,84
Condiciones: 5% en moles de Cu(acac) ₂ /curado a 180°C durante 20 minutos		

15 Las formulaciones con la densidad más baja después del curado son aquellas con las mejores tasas de expansión. Los carbonatos hechos a partir de D.E.R 331 y D.E.R 749 fueron los carbonatos que dieron la mejor expansión para la primera receta. Es más evidente a partir de los resultados que la expansión por sí sola no es un buen indicador del agente de expansión efectivo, ya que partes del CO₂ formado pueden perderse debido a las viscosidades demasiado bajas. Esto demuestra la importancia de ajustar el agente de expansión con respecto a la ventana de curado esperada, que se puede lograr para los carbonatos orgánicos simplemente seleccionando diferentes catalizadores o cantidades variables de catalizador.

Ejemplo 3: Carbonatos orgánicos como agentes de expansión para acetatos de polietilvinilo reticulables (EVA)

25 Receta con EVA

Los dos polímeros Alcudia EVA PA 538 y Elvaloy 4170 fueron adquiridos de Repsol y DuPont, respectivamente. El peróxido HX 45P se obtuvo de Pergan.

TABLA 6: Formulación de EVA		
	Compuesto	% en peso
1	Alcudia EVA PA 538	69%*
1	Elvaloy 4170	10%*
2	Carbonato	20%*
2	Catalizador	**
3	Peroxan HX 45P	1 %*
*% del peso total /** este parámetro es variable		

30 En una mezcladora amasadora, los dos polímeros de EVA se mezclaron a 100°C durante 20 minutos. Después de que la mezcla fuera homogénea, la mezcla se enfrió a 90°C y el carbonato se añadió lentamente. La adición se realizó durante 10 a 120 minutos (dependiendo de la viscosidad del carbonato). Después de que se añadió todo el carbonato, la mezcla se mezcló hasta homogeneidad. Posteriormente, se añadió el catalizador y se mezcló a 90°C durante 15 minutos. Luego se enfrió la mezcla y se añadió Peroxan HX 45P y se mezcló durante 5 minutos a 80°C. La mezcla resultante es típicamente blanca (cuando el catalizador es incoloro).

40 Esta mezcla se comprimió a 80°C a 5 kN durante 15 minutos y luego a 15°C durante 15 minutos adicionales. Se obtuvieron placas con un grosor de 6 mm.

DSC investigó algunos catalizadores, y los que dieron las mejores expansiones en las formulaciones epoxídicas se informaron en la formulación de EVA con el carbonato D.E.R. 331 investigado más a fondo.

- 5 El sulfato ferroso heptahidratado se obtuvo de Applichem. El acetilacetato de cobalto (II), el acetilacetato de cobre (II) y el acetilacetato de zinc (II) hidratado se obtuvieron de Sigma-Aldrich.

TABLA 7: Formulación de expansión con carbonato y catalizador

Catalizador	Pérdida de masa	Densidad		Expansión de volumen
		antes	después	
Sulfateptahidrato de hierro (II) ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)	-0,87 %	0,9923	0,7809	+ 139,63%
Acetilacetato de cobalto (II) ($\text{Co}(\text{acac})_2$)	-1,82 %	0,987	0,5032	+ 197,49%
Acetilacetato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$)	-3,48 %	0,996	0,2423	+ 420,58%
Acetilacetato de zinc (II) hidratado ($\text{Zn}(\text{acac})_2 \times 3,00 \text{ H}_2\text{O}$)		0,9478	0,4274	+ 244,82%

Agente de expansión: carbonato sintetizado a partir de D.E.R. 331, con 5% en moles de catalizador, curado a 180°C durante 20 minutos

- 10 El acetilacetato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) fue el catalizador con el mayor aumento de volumen para el carbonato de D.E.R. 331, con una expansión del 420% a 180°C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición termoexpandible que contiene

5 (1) al menos un compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos carbonato cíclico como agente químico de expansión,

(2) al menos un catalizador para el agente de expansión,

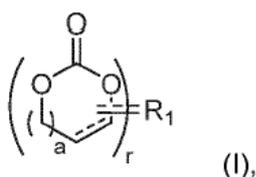
10 (3) al menos un aglutinante reactivo y

(4) al menos un endurecedor y/o acelerador,

15 en donde el aglutinante reactivo se selecciona preferiblemente del grupo de epóxidos, cauchos y polímeros reticulables peroxidicamente.

20 2. Composición termoexpandible de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el al menos un compuesto orgánico utilizado como agente de expansión es un poliéter y/o poliéster, en particular un poliéter, al que están unidos al menos dos grupos carbonato cíclico.

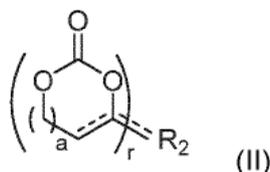
3. Composición termoexpandible de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el al menos un compuesto orgánico utilizado como agente de expansión es un carbonato orgánico cíclico de fórmula (I)



25 en donde

30 ----- es un enlace simple o doble, preferiblemente un enlace simple, en el que cuando el anillo contiene un enlace doble, R₁ no está unido a través de un enlace doble exo sino a través de un enlace simple, y viceversa, y R₁ es alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alqueno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquino lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, o -C(O)-R^a, donde R^a es alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alqueno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquino lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente es un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, a es un número entero de 0 a 5, preferiblemente 0 o 1, y más preferiblemente 0, y r es un número natural de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 4,

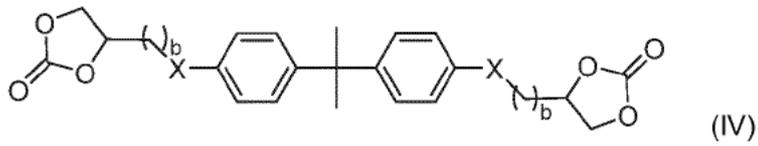
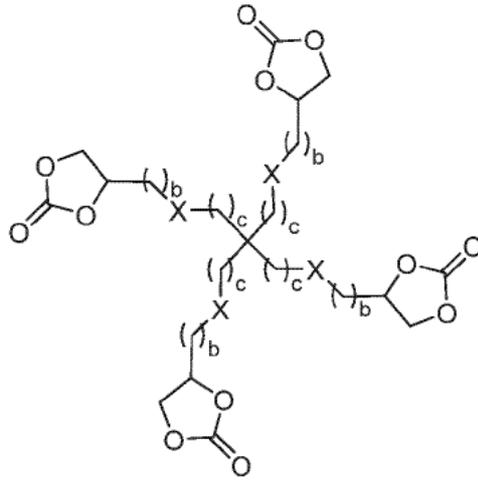
40 4. Composición termoexpandible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el al menos un compuesto orgánico usado como agente de expansión es un carbonato orgánico cíclico de fórmula (II)



45 es donde

----- a y r son como se definieron anteriormente y R₂ se define como R₁.

50 5. Composición termoexpandible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el al menos un compuesto orgánico usado como agente de expansión es un carbonato orgánico cíclico de fórmula (III) o (IV)



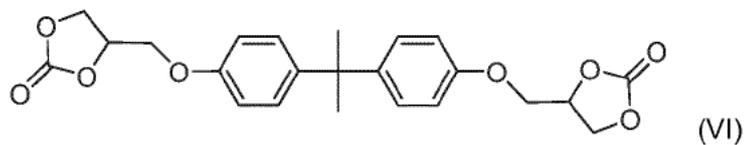
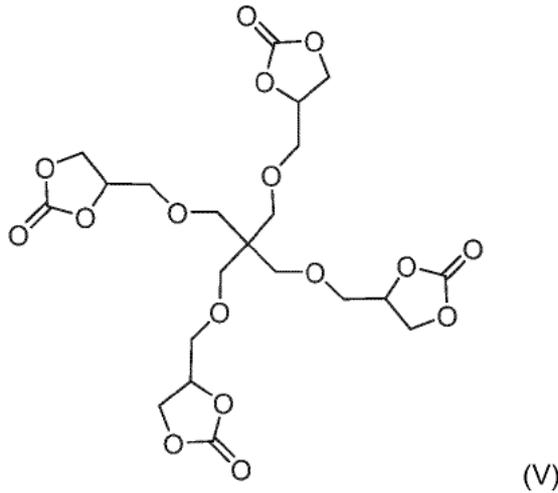
5 es donde

cada b y c son cada uno independientemente un número natural de 1 a 5, preferiblemente 1 o 2 y más preferiblemente 1, y

10 cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en O y S y preferiblemente cada X es O.

6. Composición termoexpandible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el al menos un compuesto orgánico usado como agente de expansión es un carbonato orgánico cíclico de fórmula (V) o (VI)

15



20 7. Composición termoexpandible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el al menos un catalizador se selecciona del grupo que consiste en ácidos de Lewis, ácidos de Brønsted y mezclas de los

mismos.

- 5 8. Composición termoexpandible de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque el al menos un catalizador se selecciona del grupo que consiste en ácidos minerales y sus sales, ácidos carboxílicos y sus sales, complejos metálicos, sales metálicas y mezclas de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en FeSO_4 , $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ y sus mezclas.
- 10 9. Composición termoexpandible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la composición termoexpandible referida al peso total comprende del 0,1 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso y con preferencia particular, del 15 al 25% en peso % del al menos un carbonato orgánico.
- 15 10. Cuerpo moldeado, caracterizado porque el cuerpo moldeado presenta una composición termoexpandible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 20 11. Procedimiento para sellar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o endurecer componentes, en particular componentes huecos, y para pegar componentes móviles usando una composición termoexpandible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o un cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 para sellar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o endurecer componentes, caracterizado porque se introduce un cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10 en un componente, en particular la cavidad de un componente, y luego se calienta a una temperatura superior 30°C , preferiblemente en el intervalo de 50°C a 250°C , más preferiblemente de 80°C a 160°C , de modo que la composición termoexpandible se expande y sella, llena, refuerza o endurece el componente.
13. Uso de un cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10 para el sellado acústico de cavidades en componentes y/o para el sellado de cavidades en componentes contra agua y/o humedad o para reforzar o endurecer componentes, en particular componentes huecos.