



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106133039 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(21)申请号 201580015385.1

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2015.03.20

代理人 于辉

(30)优先权数据

102014205330.7 2014.03.21 DE

(51)Int.Cl.

G08J 9/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.21

G08J 9/00(2006.01)

B29C 44/18(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/055885 2015.03.20

B62D 29/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/140282 DE 2015.09.24

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 R·科尔斯特伦 K·拉普曼

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

可热膨胀组合物

(57)摘要

本申请涉及含有吸热的化学发泡剂的可热膨胀组合物,涉及含有所述组合物的成型体,并涉及其中采用这种类型的成型体的用于密封和填充部件内的中空部分、用于强化或增强部件(特别是中空部件)、以及用于接合可动部件的方法。

1. 可热膨胀组合物, 含有: 至少一种吸热的化学发泡剂, 所述吸热的化学发泡剂尤其选自碳酸氢盐、固体的任选地官能化的多元羧酸及其盐和它们的混合物; 至少一种反应性粘合剂; 以及至少一种固化剂和/或促进剂,

其中所述反应性粘合剂优选选自环氧树脂、橡胶和可过氧化物交联的聚合物。

2. 如权利要求1所述的可热膨胀组合物, 其特征在于所述发泡剂含有式 XHCO_3 的碳酸氢盐, 其中X可以是任何阳离子, 尤其是碱金属离子, 优选 Na^+ 或者 K^+ 或者 NH_4^+ ; 或者两种或更多种碳酸氢盐的混合物。

3. 如权利要求1或2所述的可热膨胀组合物, 其特征在于所述多元羧酸选自固体的有机二元、三元或四元酸, 尤其是羟基官能化的或不饱和的二元、三元、四元或多元羧酸, 优选柠檬酸、酒石酸、苹果酸、富马酸和/或马来酸; 或者两种或更多种所述化合物的混合物。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的可热膨胀组合物, 其特征在于所述发泡剂含有碳酸氢钠和柠檬酸/柠檬酸盐的混合物。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的可热膨胀组合物, 其特征在于, 基于总组合物, 所述组合物含有0.1-35重量%的发泡剂。

6. 成型体, 其特征在于所述成型体包含如权利要求1-5中任一项所述的可热膨胀组合物。

7. 方法, 其用于密封和填充部件内的空腔, 用于强化或增强部件, 特别是中空部件, 以及用于接合可动部件,

其中采用如权利要求1-5中任一项所述的可热膨胀组合物或如权利要求6所述的成型体。

8. 如权利要求7所述的方法, 其用于密封和填充部件内的空腔, 用于强化或增强部件, 其特征在于将如权利要求6所述的成型体引入部件内, 特别是部件的空腔内,

然后将其加热至 110°C 以上的温度, 从而使得可热膨胀组合物膨胀和密封、填充、强化或增强部件。

9. 如权利要求6所述的成型体的用途, 所述成型体用于声学地密封部件内的空腔, 以及/或者用于密封部件内的空腔以阻隔水分和/或湿气, 或者用于强化或增强部件, 特别是中空部件。

可热膨胀组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及含有一种或多种吸热的化学发泡剂的可热膨胀组合物,涉及含有所述组合物的成型体(shaped body),并涉及其中采用这种类型的成型体的用于密封和填充部件(component)内的空腔、用于强化或增强部件(特别是中空部件)、以及用于接合可动部件的方法。

背景技术

[0002] 现代车辆和车辆部件(part)有大量空腔必须进行密封以防湿气和污染物进入,因为这可能会导致所述车身部件从内部被腐蚀。这尤其适用于现代的自承载式车身构造,其中重的框架结构被由预制空腔型材制成的重量轻的、结构上坚固的框架结构取代。这些类型的构造系统地包含一系列必须密封以防止湿气和污染物进入的空腔。这种密封还用于避免空气载声在这类空腔中传播,从而降低令人不愉快的车辆行驶噪声和风噪声,因此提高车辆内的驾乘舒适性。

[0003] 在这种空腔中提供密封和/或声学作用的阻隔部件通常被称为“柱状填料”、“隔板”或“隔音板”。它们通常或者完全由可热膨胀的成型体构成,或者由含有在其周边区域内的可膨胀聚合物组合物以及载体的成型体构成。这些阻隔部件通过悬挂、夹住、螺接或焊接至敞开结构而固定在车身壳体内。在将车身壳体中的结构封闭后和在车身的其它预处理之后,然后利用来自用于阴极浸渍涂料固化的烘箱的过程热,以触发所述阻隔部件的可膨胀部分发生膨胀,从而密封所述空腔的横截面。

[0004] 在现代车辆中,为了实现具有预定的刚性和结构强度且尺寸一贯稳定的大量生产,重量轻的金属部件常常也日益变成必需。尤其是,在车辆构造中,为了实现所需的重量减轻,需要由薄壁金属板制成但仍然具有足够的刚性和结构强度的重量轻的金属部件。此处,也使用提供必要的支撑特性的由可热膨胀的组合物制成的成型体。

[0005] 这种可热膨胀的组合物记载于例如文献WO 2008/034755、WO 2007/039309、WO 2013/017536中以及德国申请10 2012 221 192.6中。这些可热膨胀的组合物也用于汽车领域中。

[0006] 在这样的可膨胀组合物中,例如在汽车领域中的用于密封和接合的硫化橡胶(rubber vulcanizate)(硫、过氧化物或苯醌二脒)、基于乙烯-乙酸乙烯酯的空腔密封系统、基于环氧树脂(epoxy)的保护泡沫以及可膨胀的密封化合物中,目前利用放热的发泡剂,例如ADCA(偶氮二甲酰胺)、OBSh(4,4'-氧双(苯磺酰肼))、DNPT(二亚硝基五亚甲基四胺)、PTSS(对甲苯氨基脒(p-toluene semicarbazide))、BSh(苯-4-磺酰肼)、TSh(甲苯-4-磺酰肼)、5-PT(5-苯基四唑)等。

[0007] 这些发泡剂的缺点有:它们可能会引发呼吸道过敏,从毒理学观点来看通常是有问题的,或者是易爆炸的。此外,在其分解期间,产生副产物,例如氨、甲酰胺、甲醛或亚硝胺;根据全球汽车申报物质清单(GADSL,Global Automotive Declarable Substance List)、IFA-KMR清单08/2012或者BGIA报告“有害物质索引2012(Index of hazardous

substances 2012)”，上述副产物是汽车构造中禁用的。此外，在使用放热的发泡剂时，VOC含量(挥发性有机化合物含量)是非常高的。

[0008] 而且，由于上述发泡剂发生放热分解且其分解温度的范围窄，泡沫结构取决于固化/发泡温度，所述固化/发泡温度通常在140–220°C的范围内，并且可以根据所述窄的温度范围的不同而在极大程度上变化。其结果是，膨胀速率和泡沫结构在最低工艺温度和最高工艺温度之间波动。泡沫结构转而影响在不同固化温度下的吸水性；特别是在大孔泡沫的情况下，吸水性可能会非常高。上述发泡剂在低于140°C的温度下不能有效地使用。

发明内容

[0009] 因此，本发明的目的是提供不需要前述放热的发泡剂但适合于以与已知化合物相同的方式用于上述用途的可热膨胀的化合物。

[0010] 目前已经发现，代替已知的放热发泡剂而含有吸热发泡剂的可热膨胀组合物克服了已知的缺点，并且同时在很大程度上满足了对这种可热膨胀组合物的要求。

[0011] 因此，本发明的第一个主题涉及含有吸热的化学发泡剂(特别是选自碳酸氢盐、固体的任选地官能化的多元羧酸及其盐和它们的混合物)、至少一种反应性粘合剂以及至少一种固化剂和/或促进剂的可热膨胀组合物，其中所述反应性粘合剂优选选自环氧树脂、橡胶和可过氧化物交联的聚合物。

[0012] 这些吸热发泡剂的优点有：它们既不对健康有害，也不是易爆炸的；并且在膨胀过程中产生较小量的挥发性有机化合物(VOC)。分解产物基本上是CO₂和水。此外，用其生产的产品在用于固化的整个工艺温度范围内具有更始终如一的泡沫结构。这也可能导致较低的吸水性。最后，吸热发泡剂的分解温度——特别是其混合物的分解温度——比常规放热发泡剂的分解温度低，因此可以降低工艺温度而且可以节约能量。

具体实施方式

[0013] 根据本发明，化学发泡剂将被理解为是指在热的作用下分解而因此释放气体的化合物。

[0014] 合适的碳酸氢盐(bicarbonate或hydrogen carbonate)是式XHC0₃的那些，其中X可以是任何阳离子，尤其是碱金属离子，优选Na⁺或者K⁺，极其优选Na⁺。其它合适的阳离子X⁺可以选自NH₄⁺、1/2Zn²⁺、1/2Mg²⁺、1/2Ca²⁺及其混合物。

[0015] 合适的多元羧酸包括但不限于：固体的有机二元、三元或四元酸，尤其是羟基官能化的或不饱和的二元、三元、四元或多元羧酸，例如柠檬酸、酒石酸、苹果酸、富马酸和马来酸。特别优选使用柠檬酸。除其它原因之外，柠檬酸是有利的，特别是因为其是生态上可持续的发泡剂。

[0016] 同样合适的有上述酸的盐以及两种或更多种所述化合物的混合物。在多元羧酸的盐的情况下，抗衡离子优选选自Na⁺、K⁺、NH₄⁺、1/2Zn²⁺、1/2Mg²⁺、1/2Ca²⁺及其混合物，优选Na⁺或者K⁺，特别是Na⁺。特别地，多元羧酸的盐具有向较高的温度移动的分解温度，从而使较宽的分解温度间隔(interval)可以通过混合来实现。

[0017] 当使用多元羧酸时，优选还可以使用另外的碳酸盐。在这种情况下，优选碳酸氢盐和碳酸盐与多元羧酸的混合物，其结果是能够以有针对性的方式设定不同的活化阶段和分

解反应。

[0018] 特别优选的发泡剂是碳酸氢钠和/或柠檬酸/柠檬酸盐。非常特别优选地,发泡剂是碳酸氢钠和柠檬酸/柠檬酸盐的混合物。与常规的放热发泡剂(例如ADCA或OBSH)相比,这种混合物具有仅为120-140°C的非常低的起始温度;而OBSH具有140-160°C的起始温度,经锌盐活化的ADCA具有160-170°C的起始温度,并且未经活化的ADCA甚至具有210-220°C的起始温度。

[0019] 发泡剂也可以含有其它添加剂,例如特别是氧化钙。在这种情况下,氧化钙可以用于活化目的。

[0020] 在不同的实施方案中,基于总组合物,可热膨胀组合物含有0.1-35重量%、优选1-30重量%、更优选2-30重量%、特别优选5-25%重量、非常特别优选10-25重量%的发泡剂。除非另有说明,重量%涉及膨胀前的总组合物。

[0021] 优选地,可膨胀组合物不含ADCA(偶氮二甲酰胺)和OBSH(4,4'-氧双(苯磺酰肼)),特别是不含ADCA(偶氮二甲酰胺)、OBSH(4,4'-氧双(苯磺酰肼))、DNPT(二亚硝基五亚甲基四胺)、PTSS(对甲苯氨基脲)、BSH(苯-4-磺酰肼)、TSH(甲苯-4-磺酰肼)和5-PT(5-苯基四唑),特别优选不含放热发泡剂。正如在该上下文中使用的,“不含”是指基于反应混合物的总重量,反应混合物中所述物质的量少于0.05重量%,优选少于0.01重量%,更优选少于0.001重量%,特别是完全不含。

[0022] 除了含有上述发泡剂,本文所述的可热膨胀组合物通常还含有至少一种反应性粘合剂和至少一种固化剂和/或促进剂。

[0023] 基于总组合物,固化剂和/或促进剂总共优选通常以至少0.25重量%、特别是至少1.5重量%的量存在。然而,相对于组合物的总重量,总计超过5重量%的量通常是不必要的。然而,根据所使用的体系的不同,固化剂和/或促进剂的比例可以变化很大。

[0024] 优选地,对固化剂进行选择,以使得具有所述固化剂的体系的交联温度T90低于吸热发泡剂的分解温度、优选低15-35°C。这促进了高的气体产率,并因此促进了材料的高度膨胀。示例性实施方案是具有130°C的碳酸氢钠分解起始温度的过氧化物(T90=105°C),或者具有195°C的柠檬酸分解起始温度的过氧化物(T90=170°C)。

[0025] 吸热发泡剂的分解温度表示吸热发泡剂开始分解的温度,其也可以被称为活化温度。交联温度T90被定义为在12分钟内90%的材料实现交联的温度。交联温度T90和交联的程度可以通过流变仪测量来确定,例如根据DIN 53529用Monsanto Rheometer 100 S(摆动盘轴线(principle)的偏转角是3°,腔室容积大约是15cm³)来确定。

[0026] 总组合物中反应性粘合剂的比例通常可以在2-65重量%的范围内。然而,粘合剂的比例可以根据所用体系的不同而变化很大。对于可热膨胀组合物,优选的反应性粘合剂选自环氧树脂、橡胶以及可过氧化物交联的聚合物。

[0027] 在一个优选的实施方案中,例如对于在低温下膨胀的配制物,反应性粘合剂具有的熔点(其可以借助DSC根据ASTM D3417确定)低于吸热发泡剂的分解温度。在一个有利的实施方案中,例如对于在低温下膨胀的配制物,吸热发泡剂具有的分解温度低于175°C、优选在175°C和120°C之间;并且,至少一种反应性粘合剂具有100°C以下、优选75°C和55°C之间的熔点,和/或大于6g/10min、优选10g/10min和6g/10min之间的熔体流动指数MFI。在另一个有利的实施方案中,例如对于在高温下膨胀的配制物,吸热发泡剂具有高于175°C、优

选175℃和240℃之间的分解温度;并且,至少一种反应性粘合剂具有低于125℃、优选100℃和80℃之间的熔点,和/或小于6g/10min、优选1.5g/10min和6g/10min之间的熔体流动指数MFI。在两个实施方案中,优选在每种情况下反应性粘合剂同时具有所述熔点和所述MFI。

[0028] 一种优选的主题含有环氧树脂作为反应性粘合剂。大量每分子具有至少两个1,2-环氧基基团的聚环氧化物适合作为环氧树脂。所述聚环氧化物的环氧当量可以在150至50,000之间、优选170和5,000之间变化。聚环氧化物原则上可以是饱和的、不饱和的、环状或无环的、脂肪族、脂环族、芳族或杂环聚环氧化物化合物。合适聚环氧化物的实例包括聚缩水甘油醚,其通过使表氯醇或表溴醇与多酚在碱的存在下反应来制备。适合于此的多酚有:例如,间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、双酚A(双(4-羟基苯基)-2,2-丙烷)、双酚F(双(4-羟基苯基)甲烷)、双(4-羟基苯基)-1,1-异丁烷、4,4'-二羟基二苯甲酮、双(4-羟基苯基)-1,1-乙烷、1,5-羟基萘。其它合适作为聚缩水甘油醚的基础(basis)的多酚是酚醛清漆树脂型的由酚与甲醛或乙醛获得的已知缩合产物。

[0029] 原则上适合的其它聚环氧化物是多元醇或二胺的聚缩水甘油醚。这些聚缩水甘油醚衍生自多元醇,例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、三乙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或三羟甲基丙烷。

[0030] 其它的聚环氧化物是多元羧酸的聚缩水甘油酯,例如缩水甘油或表氯醇与脂肪族或芳族多元羧酸(例如,草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二甲酸或二聚脂肪酸)的反应产物。

[0031] 其它的环氧树脂衍生自烯属(olefinically)不饱和脂环族化合物的环氧化产物或者衍生自天然油和脂肪。

[0032] 根据预期的用途,可以优选组合物另外含有至少一种提高弹性的树脂。这同样可以是环氧树脂。作为提高弹性的环氧树脂,可以使用羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物(CTBN)与基于双酚A的二缩水甘油醚的液体环氧树脂的已知加合物。具体实例有购自B.F.Goodrich公司的Hycar CTBN 1300 X8、1300 X13或1300 X15与液体环氧树脂的反应产物。也可以使用氨基封端的聚亚烷基二醇(Jeffamine)与过量的液体聚环氧化物的反应产物。原则上,巯基官能预聚物或液体聚硫橡胶(Thiokol)聚合物与过量的聚环氧化物的反应产物也可以根据本发明用作提高弹性的环氧树脂。然而,非常特别优选的是聚合脂肪酸(特别是二聚脂肪酸)与表氯醇、缩水甘油或者尤其是双酚A的缩水甘油醚(DGBA)的反应产物。

[0033] 作为用于由上述组分组成的环氧树脂/粘合剂体系的可热活化的或潜伏性固化剂,可以使用胍、取代胍、取代脒、三聚氰胺树脂、胍胺衍生物、环状叔胺、芳族胺和/或它们的混合物。固化剂可以化学计量地包含在固化反应中。然而,它们也可以是具有催化活性的。取代胍的实例有甲基胍、二甲基胍、三甲基胍、四甲基胍、甲基异双胍(methyl isobiguanidine)、二甲基异双胍、四甲基异双胍、六甲基异双胍、七甲基异双胍,以及最特别地为氰基胍(双氰胺)。作为合适的胍胺衍生物的代表,可以提及烷基化苯并胍胺树脂、苯并胍胺树脂或甲氧基甲基乙氧基甲基苯并胍胺。对于单组分热固化成型体,选择标准是所述物质在室温下于树脂体系中的溶解度低,因此此处优选固体的磨得很细的固化剂。双氰胺是特别适合的。由此确保了可热固化的成型体的良好的储存稳定性。

[0034] 除了上述固化剂之外或者代替上述固化剂,可以使用具有催化活性的取代脒。这些物质特别是对氯苯基-N,N-二甲基脒(灭草隆(Monuron))、3-苯基-1,1-二甲基脒(非草隆

(Fenuron))或者3,4-二氯苯基-N,N-二甲基脲(敌草隆(Diuron))。原则上,也可以使用具有催化活性的芳基(acryl)或烷基叔胺,例如苄基二甲基胺、三(二甲基氨基)苯酚、哌啶或哌啶衍生物。然而,这些物质中的许多在粘合剂体系中的溶解度过高,以致于在这种情况下无法实现单组分体系的可用的储存稳定性。另外,还可以使用各种——优选固体的——咪唑衍生物作为具有催化活性的促进剂。作为代表,可以提及2-乙基-2-甲基咪唑、N-丁基咪唑、苯并咪唑和N-C₁₋₁₂-烷基咪唑或N-芳基咪唑。特别优选使用磨得很细状的所谓加速双氰胺形式的固化剂与促进剂的组合。这样就无需向环氧树脂固化体系中单独添加具有催化活性的促进剂。

[0035] 为了改善冲击强度,还可以存在一种或多种所谓的“抗冲击改性剂”,正如现有技术中已知用于此目的的。实例有热塑性树脂,其优选带有对环氧基团具有反应性的基团。天然或合成橡胶也适合于该目的。这些物质的具体实例可以在文献WO 2007/004184的第[27]和[28]段(第6页和第7页)中找到。

[0036] 另一种优选的主题含有至少一种基于天然和/或合成橡胶的反应性粘合剂。除了基于天然和/或合成橡胶的反应性粘合剂(即含有烯属双键的弹性体),组合物优选还含有至少一种硫化剂。在基于天然和/或合成橡胶的可热膨胀组合物的一个优选实施方案中,所述组合物含有:

[0037] -0-10重量%、优选1-10重量%的一种或多种具有100,000或更高的分子量的固体橡胶

[0038] -5-50重量%的一种或多种具有小于20,000的分子量的液体聚烯,以及

[0039] -由硫和一种或多种有机促进剂和/或一种或多种金属氧化物组成的硫化体系。

[0040] 液体橡胶或弹性体可以选自下面的均聚物和/或共聚物:

[0041] 聚丁二烯(特别是1,4-和1,2-聚丁二烯)、聚丁烯、聚异丁烯、1,4-和3,4-聚异戊二烯、苯乙烯/丁二烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物,其中这些聚合物可以具有末端的和/或(统计分布的)侧链的官能团。这种官能团的实例有羟基、氨基、羧基、羧酸酐或环氧基团。这些液体橡胶的重均分子量M_w通常在20,000g/mol以下,优选在900-10,000之间(通过GPC采用聚苯乙烯标准品测量的)。

[0042] 液体橡胶在总组合物中的比例取决于未固化组合物的所需的流变性并取决于固化组合物的所需的机械性能。液体橡胶或弹性体的比例通常在整个配制物的5和50重量%之间变化。已经证明在这方面有利的是,使用具有不同分子量以及不同的剩余双键构型的液体橡胶的混合物。为了实现对各种基材的最佳粘附,含有羟基或酸酐基团的液体橡胶组分按比例用于特别优选的配制物中。液体橡胶中的至少一种应该具有高比例的顺式-1,4双键,而另一种应该具有高比例的乙烯基双键。

[0043] 与液体橡胶相比,合适的固体橡胶具有显著较高的分子量(M_w=100,000或更高)。合适的橡胶的实例有:聚丁二烯,优选具有非常高比例(通常高于95%)的顺式-1,4-双键的聚丁二烯;苯乙烯/丁二烯橡胶;丁二烯/丙烯腈橡胶;合成或天然异戊二烯橡胶;丁基橡胶或聚氨酯橡胶。

[0044] 许多基于单质硫的硫化体系以及不含单质硫的硫化体系适合用于基于天然和/或合成橡胶的组合物。不含单质硫的硫化体系包括基于秋兰姆二硫化物和过氧化物的那些。特别优选的是基于单质硫和有机硫化促进剂以及锌化合物的硫化体系。在这种情况下,基

于总组合物,粉末状硫的用量是0.1-15重量%。特别优选使用0.2和8重量%之间、非常特别优选1和4重量%之间的量。合适的有机促进剂是二硫代氨基甲酸盐(以其铵或金属盐的形式)、黄原酸盐、秋兰姆化合物(一硫化物和二硫化物)、噻唑化合物、醛/胺促进剂(例如六亚甲基四胺)以及胍促进剂。非常特别优选使用二硫化二苯并噻唑(MBTS)。还优选使用由单质硫、上述促进剂和醌肟(例如对苯醌二肟)或者亚硝基苯化合物(例如对二亚硝基苯)组成的组合硫化体系。基于总配制物,有机促进剂的用量是0.5和8重量%之间,优选在1和3重量%之间。在锌化合物充当促进剂的情况下,可以在以下物质之间选择:脂肪酸的锌盐、二硫代氨基甲酸锌、碱式碳酸锌以及特别是细颗粒氧化锌。锌化合物的含量在0.5和10重量%之间的范围内,优选1和5重量%之间。此外,其它典型橡胶硫化助剂——例如脂肪酸(例如硬脂酸)——也可以存在于配制物中。

[0045] 然而,硫化体系也可以不含单质硫。例如,可以使用过氧化物——优选有机过氧化物——作为硫化体系。实例有:实施例和优选的过氧化物是下文提及的那些。基于总组合物,过氧化物的用量优选是0.3-4.5重量%。

[0046] 尽管这些组合物由于包含含有官能团的液体橡胶通常已经对基材具有极好的粘附,然而如果必要可以加入增粘剂和/或粘合促进剂。合适的增粘剂和/或粘合促进剂有:例如烃类树脂、酚醛树脂、萘烯酚醛树脂、间苯二酚树脂或其衍生物、改性的或未改性的树脂酸或酯(枞酸的衍生物)、聚胺、聚氨基酰胺、酸酐和含酸酐的共聚物。加入少量(<1重量%)的聚环氧化物树脂也可以改善对一些基材的粘附。然而,为此目的,优选以磨得很细的形式使用分子量远远大于700的固体环氧树脂,从而使得配制物仍然基本上不含环氧树脂(特别是分子量低于700的那些)。如果使用增粘剂和/或粘合促进剂,它们的类型和量取决于粘合剂/密封胶的聚合物组成、取决于固化组合物的所需强度以及取决于将要所述组合物施用于其上的基材。典型的增粘树脂(增粘剂)——例如萘烯酚醛树脂或树脂酸的衍生物——通常以5和20重量%之间的浓度使用;典型的粘合促进剂——例如聚胺、聚氨基酰胺或间苯二酚衍生物——在0.1和10重量%之间的范围内使用。

[0047] 在基于天然和/或合成橡胶的可热膨胀组合物的另一个优选实施方案中,所述组合物含有:

[0048] -15-70重量%、优选20-40重量%的至少一种热塑性弹性体,优选苯乙烯/丁二烯或苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物;

[0049] -5-40重量%、优选10-20重量%的至少一种非弹性体热塑性材料(优选乙烯/乙酸乙烯酯或乙烯/丙烯酸甲酯共聚物),以及

[0050] -0.1-4重量%的一种或多种硫化剂,优选上面提到的那些,尤其是硫。

[0051] 组合物可优选还单独或组合地含有下述组分:

[0052] -0.01-2重量%、优选0.05-1重量%的至少一种稳定剂或抗氧化剂;

[0053] -0.1-15重量%、优选2-10重量%的至少一种增粘树脂;

[0054] -0.1-15重量%、优选2-10重量%的至少一种增塑剂;

[0055] -0.5-8重量%、优选1-3重量%的至少一种有机促进剂,尤其是上面提到的那些;

[0056] -0.5-10重量%、优选1-5重量%的至少一种充当促进剂的锌化合物,特别是细颗粒氧化锌。

[0057] 此处的百分比表示为基于可热膨胀材料的总重量的重量百分比。

[0058] 优选使用其具有的软化点不高于发泡剂开始活化时的温度的热塑性弹性体。优选地,所述软化点至少比发泡剂的活化温度低大约30℃。软化点通过DSC来确定。

[0059] 优选地,热塑性弹性体选自热塑性聚氨酯(TPU)以及A-B、A-B-A、A-(B-A)_n-B和(A-B)_n-Y类型的嵌段共聚物(包括线性和星形嵌段共聚物),其中A是芳香族聚乙烯基(“硬”)嵌段,并且B嵌段是由聚丁二烯、聚异戊二烯或类似物组成的橡胶状(“软”)嵌段(其可以被部分氢化或者完全氢化),Y是多官能化合物,并且n是至少为3的整数。B嵌段的氢化除去最初存在的双键,并且提高了嵌段共聚物的热稳定性。然而,优选不存在氢化。

[0060] 合适的嵌段共聚物包括,但不限于,SBS(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物、SIS(苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯)共聚物、SEPS(苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯)共聚物、SEEPS(苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯)或SEBS(苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物。特别合适的嵌段共聚物是苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯三嵌段聚合物,以及其完全或部分氢化的衍生物;其中聚异戊二烯嵌段优选含有较高比例的具有1,2-和/或3,4-构型的由异戊二烯衍生的单体单元。

[0061] 优选地,经聚合的异戊二烯单体单元中的至少大约50%被聚合成1,2-和/或3,4-构型,异戊二烯单元中的剩余部分具有1,4-构型。这种嵌段共聚物可例如以商品名HYBRAR购自Kuraray Co.,Ltd.

[0062] 在本发明的某些优选实施方案中,“硬”嵌段具有嵌段共聚物中大约15重量%至大约30重量%的比例,并且“软”嵌段具有嵌段共聚物的大约70重量%至大约85重量%的比例。

[0063] “软”嵌段的玻璃化转变温度优选是大约-80℃至大约10℃,而“硬”嵌段的玻璃化转变温度优选是大约90℃至大约110℃。嵌段共聚物的熔体流动指数(按照ASTM D1238测定,190℃,2.16kg)优选是大约0.5g/10min至约6g/10min。嵌段共聚物优选具有大约30,000至大约300,000的数均分子量,其通过GPC采用聚苯乙烯标准品测得。

[0064] 作为热塑性弹性体,也可以使用热塑性聚氨酯(TPU)以及含有硬链段和软链段的其它嵌段共聚物,例如聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物、聚砜/聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物、聚酯/聚醚嵌段共聚物(例如共聚多酯,如对苯二甲酸二甲酯、聚氧亚丁基二醇和四甲撑二醇构成的这种)、聚碳酸酯/聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物和聚碳酸酯/聚醚嵌段共聚物。

[0065] 非嵌段共聚物的热塑性弹性体通常是细分散的(interdispersed)多相体系或合金,也可以使用上述物质,包括聚丙烯与二元乙丙橡胶(EPR)或三元乙丙橡胶(EPDM)的混合物在内。

[0066] 在含有一种或多种热塑性弹性体的这种实施方案中,可膨胀材料优选含有一种或多种非弹性体的热塑性材料。在这种情况下,特别选择可改善可膨胀组合物的粘附性能和可加工性的非弹性体的热塑性材料。

[0067] 一般地,期望使用其具有的软化点不高于发泡剂开始活化时的温度的非弹性体的热塑性材料,优选比该温度低至少30℃左右。

[0068] 特别优选的非弹性体的热塑性材料包括:烯烃聚合物,特别是烯烃(例如乙烯)与非烯烃单体(例如:乙烯基酯,如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯;(甲基)丙烯酸酯,如丙烯酸和甲基丙烯酸的C₁-C₆烷基酯)的共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(尤其是含有大约16-35重量%

的乙酸乙烯酯的共聚物)以及乙烯/丙烯酸甲酯共聚物(特别是含有大约15-35重量%的丙烯酸甲酯的共聚物)。

[0069] 在该实施方案的特别改进(refinement)中,热塑性弹性体与非弹性体的热塑性材料的重量比是至少0.5:1或至少1:1且/或不超过5:1或2.5:1。

[0070] 增粘树脂可以选自松香、萜烯树脂、萜烯酚醛树脂、烃树脂、源自裂化原油馏出物的芳香族增粘树脂、妥尔油、酮树脂和醛树脂。合适的松香树脂特别来自枞酸、左旋海松酸、新枞酸、右旋海松酸、长叶松酸,上述树脂酸的烷基酯以及树脂酸衍生物的氢化产物。

[0071] 合适的增塑剂的实例有二元酸的烷基酯(例如邻苯二甲酸酯)、二芳基醚、聚亚烷基二醇的苯甲酸盐、有机磷酸酯以及苯酚或甲酚的烷基磺酸酯。

[0072] 除了在可热膨胀组合物中的吸热发泡剂之外,本发明的非常特别优选的主题还含有至少一种作为粘合剂体系的可过氧化物交联的聚合物以及至少一种作为固化剂的过氧化物。

[0073] 原则上,可以过氧化物交联的所有热塑性聚合物和热塑性弹性体均适合用作可过氧化物交联的聚合物。术语“可过氧化物交联的”被本领域技术人员用于指:此类聚合物中通过自由基引发剂的作用可以从主链或侧链提取氢原子,以便留下在第二反应步骤中攻击其它聚合物链的自由基。

[0074] 在优选的实施方案中,所述至少一种可过氧化物交联的聚合物选自苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、官能化的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、官能化的乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯酸-2-乙基己酯共聚物、乙烯/丙烯酸酯共聚物及聚烯烃(例如聚乙烯或聚丙烯)。

[0075] 根据本发明,官能化共聚物将被理解是指具有额外的羟基、羧基、酸酐基团、丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯基团的共聚物。

[0076] 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、官能化的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、官能化的乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、乙烯/丙烯/二烯共聚物、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/丙烯酸丁酯共聚物以及乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物在本发明中是特别有利的。

[0077] 如果根据本发明使用含有一种或多种乙烯/乙酸乙烯酯共聚物作为仅有的可过氧化物固化的聚合物的可热固化的制剂,可以实现特别好的粘附性能,特别是在涂油金属板上;亦即,可热固化的制剂基本上不含除了乙烯/乙酸乙烯酯共聚物之外的其它可过氧化物固化的聚合物。

[0078] 根据本发明,如果可热膨胀制剂含有的非乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的可过氧化物交联的聚合物的量小于3重量%、优选小于1.5重量%、非常特别优选小于0.5重量%,则它们“基本上不含其它可过氧化物固化的聚合物”。

[0079] 根据本发明,特别优选的是这样的可热膨胀制剂,基于共聚物的总重量,其含有至少一种其中乙酸乙烯酯含量是9-30重量%、特别是15-20重量%、非常特别是17.5-19重量%的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

[0080] 此外,已经证明有利的是:可热膨胀制剂含有可过氧化物交联的聚合物(特别是乙烯/乙酸乙烯酯共聚物),其具有0.3-400g/10min、特别是0.5-45g/10min的熔体流动指数。

有利的是,可过氧化物交联的聚合物——特别是乙烯/乙酸乙烯酯共聚物——其具有1.5-25g/10min、特别是2-10g/10min、非常特别是2-8g/10min的熔体流动指数。根据本发明,可能是有利的在可热膨胀制剂中使用具有不同熔体流动指数的两种或更多种聚合物。

[0081] 为此目的,熔体流动指数是在毛细管流变仪中测定的,其中在190℃下使聚合物在可加热的圆筒中熔化,并且在由施加载荷(2.16kg)产生的压力下通过规定的模具(毛细管)进行压制(ASTM D1238)。确定排出质量作为时间的函数。

[0082] 可热膨胀制剂优选含有至少30重量%的至少一种可过氧化物交联的聚合物。在每种情况下均基于可热膨胀制剂的总重量,特别优选含有40-90重量%、特别是50-80重量%的至少一种可过氧化物交联的聚合物的可热膨胀制剂。

[0083] 除了可过氧化物交联的聚合物之外,可热膨胀制剂还可以优选含有至少一种低分子量的多官能丙烯酸酯作为其它组分。

[0084] “低分子量的多官能丙烯酸酯”应该理解为是指具有至少两个丙烯酸酯基团并且具有低于2,400g/mol、优选低于800g/mol的分子量的化合物。这些每分子具有两个、三个或多个丙烯酸酯基团的化合物已被证明是特别有利的。

[0085] 优选的双官能丙烯酸酯是乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、1,10-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯以及聚丁二醇二甲基丙烯酸酯。

[0086] 优选的具有三个或更多个丙烯酸酯基团的低分子量的丙烯酸酯是甘油三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯(TMM)、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯(TMMT)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯(TMPA)、季戊四醇四丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯和三(2-甲基丙烯酰氧乙基)偏苯三酸酯以及含有不多于35个EO单元和/或不多于20个PO单元的其乙氧基化和丙氧基化衍生物。

[0087] 根据本发明,非常特别优选的是含有选自以下的低分子量的多官能丙烯酸酯的可热膨胀制剂:三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、季戊四醇三丙烯酸酯(TMM)、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯(TMMT)、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯(TMPA)和季戊四醇四丙烯酸酯。

[0088] 除了低分子量的丙烯酸酯,可热膨胀制剂还可以含有其它共交联剂,例如烯丙基化合物,如氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙基酯、苯均三酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯(TATM)、均苯四酸四烯丙酯、1,1,3-三甲基-5-羧基-3-(4-羧基苯基)茚的二烯丙基酯、三羟甲基丙烷偏苯三酸酯(TMPTM)或亚苯基二马来酰亚胺。

[0089] 在这种情况下,已经证明特别有利的是,可热膨胀制剂含有选自三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)的至少一种低分子量的多官能丙烯酸酯。

[0090] 在每种情况下均基于可热膨胀制剂的总重量,低分子量的多官能丙烯酸酯在可热

膨胀制剂中的含量优选是0.2-2.5重量%，特别是0.4-1.4重量%。

[0091] 作为用于可过氧化物交联的聚合物的固化剂体系，可热膨胀制剂优选含有至少一种过氧化物。优选特别适合的是有机过氧化物，例如过氧化酮、二酰基过氧化物、过酸酯、过缩酮和氢过氧化物。特别优选的是：例如氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化物、双(叔丁基过氧)二异丙基苯、二(叔丁基过氧化异丙基)苯、过氧化二枯基、过氧苯甲酸叔丁酯、二烷基过氧化二碳酸酯、二过氧缩酮(例如1,1-二叔丁基过氧化-3,3,5-三甲基环己烷)、过氧化酮(例如甲基乙基酮过氧化物)和戊酸4,4-二叔丁基过氧化正丁酯。

[0092] 特别优选的是市售可得过氧化物，例如Akzo Nobel公司商业销售的，如3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷(3,3,5,7,7-pentamethyl-1,2,4-trioxepan)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷、叔丁基枯基过氧化物、双(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化二枯基、戊酸丁基-4,4-双(叔丁基过氧)酯、碳酸叔丁基过氧-2-乙基己酯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二(4-甲基苯甲酰)和过氧化二苯甲酰。

[0093] 还已经证明是有利的是，所使用的过氧化物在室温下是基本上惰性的并且仅仅在被加热到相对高的温度时(例如当加热到130°C和240°C之间的温度下时)活化。特别有利的是，所使用的过氧化物在65°C下的半衰期超过60分钟；亦即，在将含有过氧化物的可热膨胀制剂加热到65°C持续60分钟后，不到一半的所使用的过氧化物已经分解。根据本发明，可特别优选在115°C下的半衰期为60分钟的那些过氧化物。

[0094] 特别优选地，制剂含有选自双(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化二苯甲酰和二叔丁基-1,1,4,4-四甲基丁-2-炔-1,4-亚基二过氧化物(Di-tert-butyl-1,1,4,4-tetramethylbut-2-in-1,4-ylene diperoxide)的至少一种过氧化物。

[0095] 根据本发明有利的是，至少一种过氧化物或更多种过氧化物以施加于固体惰性载体(例如碳酸钙和/或二氧化硅和/或高岭土)的形式使用。

[0096] 优选地，对过氧化物进行选择，从而使得交联温度T₉₀低于吸热发泡剂的分解温度(优选低15-35°C)。这促进了高的气体产率，并且因而促进了材料的高度膨胀。示例性实施方案是其中碳酸氢钠分解起始温度是130°C的过氧化物(T₉₀=105°C)，或者其中柠檬酸分解起始温度是195°C的过氧化物(T₉₀=170°C)。交联温度T₉₀被定义为在12分钟内90%的材料实现交联的温度。

[0097] 至少一种过氧化物或更多种过氧化物在根据本发明的可热膨胀制剂中的含量优选是0.2-2重量%、特别是0.5-1.3重量%，在每种情况下所述含量均作为基于可热膨胀制剂的总重量的过氧化物的活性物质含量确定。

[0098] 还有利的是，至少一种过氧化物与至少一种低分子量的多官能丙烯酸酯的重量比至少是1:3。根据本发明，基于1g过氧化物，如果配制物含有不多于3g低分子量的多官能丙烯酸酯，则始终达到至少1:3的重量比。特别优选的是重量比至少是1:2.5，特别是至少1:1.6。

[0099] 通过选择该重量比，根据本发明可能改善粘附(亦即，与位于对面的金属板的粘附)。业已发现，根据本发明的可热膨胀制剂表现出较好的粘附，特别是在待密封的系统的狭窄位置中尤为如此；这是因为泡沫甚至渗入非常小的角落以及小的(tight)角度，从而使

系统能够更完全地密封。

[0100] 除了上述组分,可热膨胀化合物还可以含有其它常规组分,例如填料、增塑剂、反应性稀释剂、流变改性剂、湿润剂、粘合促进剂、防老剂、稳定剂和/或彩色颜料。

[0101] 合适的填料有例如:各种研磨或沉淀白垩、碳酸钙镁、滑石、石墨、重晶石、硅酸或二氧化硅,以及特别是硅质填料(例如,云母,如绿泥石形式;或者硅酸铝-镁-钙类型的硅质填料,如硅灰石)。滑石是特别优选的填料。优选地,填料是经涂布的,优选用硬脂酸或硬脂酸盐涂布。这对流动行为具有积极的影响。

[0102] 在每种情况下均基于可热膨胀组合物整体的重量,填料优选以0-60重量%、特别是0-50重量%、优选0.1-40重量%、特别优选1-30重量%的量使用。

[0103] 在每种情况下均基于可热膨胀组合物整体的重量,着色组分——特别是在基于石墨和/或炭黑的黑色着色剂——在根据本发明的可热膨胀组合物中的含量优选是0-2重量%、特别是0.1-0.8%重量、非常特别优选0.15-0.4重量%。

[0104] 作为抗氧化剂或稳定剂,可以使用例如空间位阻酚和/或空间位阻硫醚和/或空间位阻芳族胺,如双(3,3-双(4'-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸)乙二醇酯,或者4-甲基苯酚、双环戊二烯与异丁烯的反应产物(Wingstay L)。

[0105] 在每种情况下均基于可热膨胀组合物整体的重量,抗氧化剂或稳定剂在根据本发明的可热膨胀组合物中的优选含量是0-0.5重量%、特别是0.1-0.3重量%,。

[0106] 用于环氧树脂的反应性稀释剂是具有脂肪族或芳族结构的低粘度的含环氧基团的物质(缩水甘油醚或缩水甘油酯)。这些反应性稀释剂一方面可以用于降低粘合剂体系在软化点以上的粘度,并且在另一方面它们可以在注射成型过程中控制预凝胶化过程。合适的反应性稀释剂的典型实例有C₆-C₁₄一元醇或烷基酚的单、二或三缩水甘油醚,以及腰果壳油的单缩水甘油醚、乙二醇的二缩水甘油醚、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷的三缩水甘油基醚以及C₆-C₂₄羧酸的缩水甘油酯或其混合物。

[0107] 根据本发明的可热膨胀组合物优选使得它们在22°C是固体的方式配制。根据本发明,如果可热膨胀组合物的几何形状在规定的温度下在1小时内、特别是在24小时内在重力作用下没有变形,则所述组合物被称为“固体”。

[0108] 根据本发明的可热膨胀组合物可以通过在任何合适的混合机中混合所选择的组分来制备,所述合适的混合机例如是捏合机、双Z捏合机、密闭式混合机、双螺杆混合机、连续混合机或挤出机,特别是双螺杆挤出机。

[0109] 虽然稍微加热组分以便于形成均质的均匀物质可能是有利的,但是必须留意确保没有达到活化固化剂、促进剂和/或发泡剂的温度。所得的可热膨胀组分在其制备后可以立即成形,例如通过吹塑、造粒、注射成型、压缩成型、冲压或挤出。

[0110] 可热膨胀组合物的膨胀是通过加热引起的,其中将组合物加热到足以活化发泡剂的特定温度维持特定的一段时间。取决于组合物的组成以及生产线的条件,所述温度通常是在110°C-240°C、优选120°C-210°C的范围内,停留时间是10-90分钟、优选5-60分钟。

[0111] 在汽车构造领域中,特别有利的是,根据本发明的组合物的膨胀在车辆通过用于固化阴极浸渍涂料的烘箱时发生,从而不需要单独的加热步骤。

[0112] 本发明的可热膨胀组合物可用于各种各样的支撑、填充、密封和粘合剂应用中,例

如在用于密封车辆中的空腔的阻隔部件领域中。然而,用作衬层粘合剂也是可以想到的,例如在车门或车顶区域中。对于这样的预期用途,可根据本发明的可热膨胀组合物通过直接挤出而施加。然而,也可以将组合物以挤出的形式置于使用的位置,挤压并通过加热钢材使其在那里熔合。作为第三替代方案,以共挤出物的形式施用也是可以想到的。在该实施方案中,根据本发明,在由根据本发明的可热膨胀组合物制成的实际非粘性的成型部件下面,将第二粘性组合物以薄层形式施加。在本实施方案的上下文中,所述第二粘性层用于将成型部件固定在壳体内。

[0113] 因此,可热膨胀组合物特别适合于生产成型体,特别是用于密封空腔的阻隔部件,亦即用于生产插入到车辆的空腔内的部件;然后在热的作用下其膨胀并同时固化,以这种方式尽可能完全地密封所述空腔。

[0114] 因此,本发明的第二个主题是包含根据本发明的可热膨胀组合物的成型体。所述成型体可以是:例如用于密封部件的空腔的阻隔部件,其具有与所述空腔相适应的形状。

[0115] 根据本发明,“与所述空腔相适应的形状”被理解是指确保在膨胀后完全密封空腔的阻隔部件的所有几何形状。在这方面,可对阻隔部件的形状个别地调整以使其与所述空腔的形状相适应,并且其可以具有相应的尖锐区域和/或圆形区域。然而,在根据本发明的可热膨胀组合物具有高度膨胀的情况下,在所述空腔中引入适当大量的可变形式——例如,线或切割链(cut strand)的形式——的材料可以足以确保膨胀后完全密封所述空腔。

[0116] 这样的阻隔部件通常由根据本发明的可热膨胀组合物通过注射成型而制得。在这方面,将可热膨胀组合物加热至70-120℃范围内的温度,然后注入合适形状的模具中。

[0117] 根据本发明的成型体可以用于具有空腔的所有产品中。除了车辆,这些产品还包括例如航空器、轨道车辆、家电、家具、建筑物、墙壁、隔板或者船只。

[0118] 本发明的另一个主题是这样的方法,其用于密封和填充部件内的空腔,用于强化或增强部件,特别是中空部件,以及用于接合可动部件;其中采用本文中所述的组合物和成型体。该方法优选是用于密封部件内的空腔的方法,其中,将根据本发明的阻隔部件插入到空腔内,然后将其加热至110℃以上的温度,从而使得可热膨胀组合物膨胀并密封空腔。

[0119] 本发明的另一个主题是根据本发明的成型体或者阻隔部件用于声学地密封部件内的空腔以及/或者密封部件内的空腔以阻隔水分和/或湿气的用途。

[0120] 本发明的另一个主题是根据本发明的成型体用于强化或增强部件(特别是中空部件)的用途。

[0121] 下文的实施例旨在更详细地说明本发明,实施例的选择并不旨在限制本发明主题的范围。除非另有说明,对于组合物的所有所述量均是重量百分比。

[0122] 示例性实施方案

[0123] 配制物的通用测试程序/制备:

[0124] 为了制备根据本发明的可热膨胀制剂,将包含在其中的固体聚合物在室温(RT)下于捏合机中与填料一起处理,直至得到均匀的面团状物(dough);如果需要的话,将其加热至高达150℃。然后,依次加入液体聚合物和/或树脂以及其它填料、碳黑、稳定剂和增塑剂,并且继续捏合直至配制物变得光滑。

[0125] 然后,在60℃以下加入所有反应性组分,例如促进剂、过氧化物、硫、活化剂和催化剂、氧化锌、氧化钙和发泡剂;并且缓慢捏合混合物,直到已经均匀混合粘合剂。为了调节粘

度,可以加入其它增塑剂或液体聚合物,并且将其捏合进入直至将近制备步骤的结束。

[0126] FOG分析

[0127] FOG分析是根据VDA 278的用以表征非金属机动车材料的有机排放物的热脱附分析。在此分析中,非常少的材料样品的挥发性物质含量通过顶空气相色谱法(GC headspace)在120℃测定。分别测定有机化合物,并且确定其在总排放物中的含量。利用质谱仪进行鉴定。

[0128] 膨胀的测定

[0129] 为了测定膨胀,从实施例配制物A、C和D的制成的板中切割出具有40mm×40mm×4mm尺寸的试样,并且将其放置在被加热到表格中所指定的温度的循环空气烘箱内(加热时间大约是7-10分钟),然后使所述试样在该温度下静置达表格中所指定的时长。在180℃下的膨胀对应于在车辆构造中固化情况下达到的理想条件。在160℃下的膨胀模拟固化不足的条件,并且200℃下的膨胀模拟过度固化的条件。

[0130] 将由实施例配制物B构成的可泵送的产物以线形施加到铝板(2×4cm)。

[0131] 膨胀度通过水置换法根据下式来确定:

[0132] $\text{膨胀度} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100$

[0133] m_1 = 的初始状态下的试样在去离子水中的质量

[0134] m_2 = 固化后的试样在去离子水中的质量

[0135] 气味评价

[0136] 为了评价配制物的气味,将试样在180℃下固化25min,并储存于室温下24小时。对试样进行选择,从而使得膨胀后存在大约50cm³的试验样品。

[0137] 为了测试目的,将试样放置在1升玻璃杯(glass)内,将所述玻璃杯在80℃下以密闭方式储存2小时。在将试验容器从保温储存中移出后,将其冷却至大约60℃的试验温度,然后至少3人根据以下评价标准独立地评价气味:

[0138] 1 = 无法察觉

[0139] 2 = 可感觉,但不强烈

[0140] 3 = 可清楚察觉,但仍然不强烈

[0141] 4 = 强烈

[0142] 5 = 很强烈

[0143] 6 = 无法忍受

[0144] 详细列出各项测试的算术平均值。

[0145] 根据VDA 621-415的老化试验

[0146] 根据VDA 621-415的老化试验描述了用于粘合剂粘合的人工老化方法,其在汽车行业是标准化的。

[0147] 根据DIN EN ISO 9227-NSS的24h盐雾(50±5g/l的NaCl,35±2℃)

[0148] 根据DIN EN ISO 6270-2的+4天冷凝/交替气候(8h,40±3℃,相对湿度100%+16h,室温18-28℃)

[0149] 根据DIN 50014/ISO 554,+2天室温18-28℃

[0150] = 7天 = 1个周期

[0151] 实施例配制物A(固体弹性体,硫交联)

[0152]

物质名称/组(类名)	对比配制 物 1A	对比配制 物 2A	根据本 发明的 配制物 1A	根据本 发明的 配制物 2A	根据本 发明的 配制物 3A
SIS 共聚物(20%苯乙烯含量, MFI 4 g/10 min (190°C, 2.16 kg), Tg 13°C)	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
SIS 共聚物(20%苯乙烯含量, MFI 5 g/10 min (190°C, 2.16 kg), Tg 8°C)	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(28% VA 含量, MFI 400 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
滑石(BET 3.5 g/m ² , 2-20 μm)(填料)	32	29.7	29.7	29.7	29.7
脂肪族烃树脂(软化点 97-103°C)	8	8	8	8	8
邻苯二甲酸二异壬酯(邻苯二甲酸酯增塑剂)	8	8	8	8	8
氧化锌(用于硫化的活化剂)	2	2	2	2	2
4-甲基苯酚(4-methylphenyl)、双环戊二烯和异丁烯的反应产物(熔点 115°C)(抗氧化剂)	1	1	1	1	1
炭黑	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硫(硫化剂)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
苯并噁唑基-2-二环己基次磺酰胺(次磺酰胺类促进剂)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
二硫化四甲基秋兰姆(秋兰姆类促进剂)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
二硫化二苯并噁唑(硫化噁唑类促进剂)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
经活化的偶氮二甲酰胺(气体产率 220 ml/g, 分解温度 205-213°C)(放热发泡剂)	2.3	-	0	0	0

[0153]

二苯基氧-4,4'-二磺酰肼(放热发泡剂)	-	4.6	0	0	0
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	-	4.6	-	-
碳酸氢钠/柠檬酸/柠檬酸盐的混合物 (吸热发泡剂)	-	-	-	4.6	-
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	-	-	-	4.6
尿素(用于促进剂的活化剂)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
总计	100	100	100	100	100
根据 VDA 278 的 FOG [$\mu\text{g/g}$]	4030	4070	2480	2219	-
膨胀[%]					
15 min @ 160°C	552	391	377	342	304
25 min @ 180°C	596	302	455	380	346
40 min @ 200°C	589	36	473	408	367
气味记录 (note) 1-6	4	2	3	3	2
老化 10 个周期 VDA 621-415, 镀锌 (galvanized zinc), 涂油 (oiling): 3 g/m^2 Fuchs Anticorit PL 3802-39S	100% cf	100% cf	100% cf	100% cf	100% cf
泡沫结构, 光学评价	小孔	非常大的 孔, 起泡的 (bubbly)	中孔到大 孔	小孔	大孔

[0154] 实施例配制物B(标准橡胶基, 硫交联)

[0155]

物质名称/组(类名)	对比配 制物 1B	根据本发 明的配制 物 1B	根据本发 明的配制 物 2B	根据本发 明的配制 物 3B	根据本发 明的配制 物 4B
顺式-1,4-聚丁二烯固体橡胶(门尼 粘 度 ML 1+4, 100°C, 47 MU, 96% 顺式 -1,4)	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80

[0156]

液体乙烯基-1,2-聚丁二烯(Mn 1800, 粘度 400-700 dPa·s (35°C), 乙烯基-1,2 45-55%)	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
具有活性羧酸酐基团的聚丁二烯, Mn 1000, 酸含量 68-80 mg KOH/g, 粘度 1500-6000 dPa·s 25°C)	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
液体顺式-1,4-聚丁二烯(Mn 2600 g/mol, 粘度 700-800 mPa·s (20°C), 顺式-1,4 75%)	24.48	24.48	24.48	24.48	24.48
具有活性羧酸酐基团的液体顺式-1,4-聚丁二烯(Mn 1800-2400 g/mol, 粘度 6000-9000 mPa·s (20°C), 酸含量 70-90 mg KOH/g)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
经涂布的白垩	18.80	18.80	18.80	18.80	18.80
氧化锌	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
白垩(填料)	32.60	31.70	31.70	31.70	31.70
氧化钙	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
硫(硫化剂)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
二硫化二苯并噻唑(硫化噻唑类促进剂)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
偶氮二甲酰胺(气体产率大约 220 ml/g)(放热发泡剂)	1.00	-	-	-	-
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	2.00	-	-	-
碳酸氢钠/柠檬酸/柠檬酸盐的混合物(吸热发泡剂)	-	-	2.00	-	-
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	-	-	2.00	-
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	-	-	-	2.00
苯亚磺酸锌盐(用于偶氮二甲酰胺的活化剂)	0.10	-	-	-	-

[0157]

物理发泡剂(丙烯腈/甲基丙烯腈共聚物中的甲基丁烷, 颗粒尺寸 38-44 μm , 起始温度 110-120°C)	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
4-甲基苯酚与双环戊二烯和异丁烯的反应产物(熔点 115°C)(抗氧化剂)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
炭黑	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
膨胀[%]					
20 min @ 140°C	32	76	60	59	59
15 min @ 160°C	87	162	130	154	169
25 min @ 180°C	114	104	119	106	108
40 min @ 200°C	178	98	113	105	111
气味记录 I-6	5	3.5	3.5	4	4
泡沫结构, 光学评价	小孔	小孔	小孔	小孔	小孔

[0158] 实施例配制物C(基于EVA,过氧化物交联)

[0159]

物质名称/组(类名)	对比配制物 1C	根据本发明的配制物 1C	根据本发明的配制物 2C	根据本发明的配制物 3C	根据本发明的配制物 4C
乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(38-42% VA 含量, MFI 3 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	19.77	17.77	17.77	17.77	17.77
乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(28% VA 含量, MFI 0.7 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	13.18	12.18	12.18	12.18	12.18
乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(27.2-28.8% VA 含量, MFI 5.3-6.7 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	39.54	36.75	36.75	36.75	36.75
炭黑	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37

[0160]

C ₁₆ -C ₁₈ 饱和脂肪酸的混合物	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
聚乙烯(MFI 0.3 g/10 min (190°C, 2.16 kg), 密度 0.93 g/cm ³)	10.97	9.96	9.96	9.96	9.96
4-甲基苯酚与双环戊二烯和异丁烯的反应产物(熔点 115°C)(抗氧化剂)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
经活化的偶氮二甲酰胺(气体产率 160-180 ml/g, 分解温度 142-154°C)(放热发泡剂)	7.22				
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	14.00	-	-	-
碳酸氢钠/柠檬酸/柠檬酸盐的混合物(吸热发泡剂)	-	-	14	-	-
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	-	-	14	-
碳酸氢钠(吸热发泡剂)	-	-	-	-	14
白垩上的过氧化二枯基(含量 38-42%, 活性氧含量 2.2-2.5%)(过氧化物交联剂)	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35
1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷(含量 39-41%, 活性氧含量 10.6%)(过氧化物交联剂)	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
膨胀[%]					
20 min @ 140°C	12	14	49	19	18
15 min @ 160°C	1058	356	160	231	350
25 min @ 180°C	1017	365	244	328	416
40 min @ 200°C	1089	349	320	334	259
气味记录 1-6	3	3	3	3	2
泡沫结构, 光学评价	大孔	小孔	小孔	小孔	中孔到大孔

[0161] 实施例配制物D(基于EVA,过氧化物交联)

[0162]

物质名称/组(类名)	对比配 制 物 1D	根据本 发明的 配制物 1D	根据本 发明的 配制物 2D	根据本 发明的 配制物 3D	根据本 发明的 配制物 4D	根 据 本 发 明 的 配 制 物 5D
乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(18-19.5% VA 含量, 在 190°C/2.16 kg 下 2-5 g/10 min, 熔点 85-89°C)	84.00	--	--	--	--	--
乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(18% VA 含量, MFI 1.7 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	--	39.55	--	39.66	--	--
乙烯/乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸三元共聚物 (28% VA 含量, MFI 4.5-7.5 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	--	--	--	--	--	72.6
乙烯基/丙烯酸丁酯共聚物(30%丙烯酸丁酯, MFI 4.5-7.5 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	--	40	76.05	39.66	--	--
乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯 三元共聚物(熔点 72°C, MFI 12 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	--	--	--	--	72	--
无规的乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油 酯三元共聚物 (24%丙烯酸甲酯, MFI 6 g/10 min (190°C, 2.16 kg))	--	--	--	--	7	7
LDPE(低密度聚乙烯)	4.99	--	--	--	--	v
滑石(填料)	3.26	--	--	--	--	--
苯亚磺酸锌盐(用于偶氮二甲酰胺的活化剂)	0.40	--	--	--	--	--
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(共交联剂)	1.60	--	--	1.00	1.00	--
二(叔丁基过氧化异丙基)苯(40%于白垩/硅 酸上)(过氧化物交联剂)	1.00	--	--	--	--	--

[0163]

白垩上的 二叔丁基-1,1,4,4-四甲基丁-2-炔-1,4-亚基二 过氧化物(含量 45%)(过氧化物交联剂)		1.25	1.25	0.66	--	--
白垩上的过氧化二苯甲酰(含量 45%)(过氧化物 交联剂)	--	--	--	--	0.7	1.2
双(3,3-双(4'-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸)乙二 醇酯(抗氧化剂)	0.12	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
二苯基氧-4,4'-二磺酰肼(分解温度 140-160°C, 气体产率 130-140 ml/g)(放热发 泡剂)	1.00	--	--	--	--	--
偶氮二甲酰胺(气体产率大约 220 ml/g)(放热 发泡剂)	3.61	--	--	--	--	--
碳酸氢钠(气体产率 130 ml/g)(吸热发泡剂)	--	3	--	--	--	--
碳酸氢钠(气体产率 130 ml/g)(吸热发泡剂)	--	--	--	3.72	--	--
碳酸氢钠(气体产率 165 ml/g)(吸热发泡剂)	--	--	2.5	--	3	3
聚乙烯中的碳酸氢钠(活性物质含量 60%, 气 体产率 90-100 ml/g)(吸热发泡剂)	--	--	--	15	16	16
柠檬酸(吸热发泡剂)	--	16	20	--	--	--
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
15 min @ 160°C	462	541	652	697	561	556
25 min @ 180°C	580	673	908	548	535	658
40 min @ 200°C	484	683	809	504	533	562
气味记录 1-6	3	2	2	2	2	2
泡沫结构, 光学评价	小孔	小孔	小孔	小孔	小孔	小孔

[0164] 根据本发明的测试表明减少的排放行为, 如相对于对比系列A可以证明的。同时, 膨胀行为方面的结果相对于常规发泡剂能够得到改善或者至少保持不变。根据本发明的实施例显示出气味方面的改善, 其中根据本发明的实施例与对比例之间的老化行为和孔结构相当。