

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 811 846**

51) Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 31/04 (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: **28.09.2016 PCT/EP2016/073065**
87) Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17055329**
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2016 E 16775199 (9)**
97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3356453**

54) Título: **Composiciones térmicamente expandibles con derivados de urea**

30) Prioridad:

28.09.2015 EP 15187182

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2021

73) Titular/es:

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

72) Inventor/es:

KOHLSTRUNG, RAINER;
RAPPMANN, KLAUS y
PÖLLER, SASCHA

74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 811 846 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

Composiciones térmicamente expandibles con derivados de urea

5 La presente solicitud se refiere a una composición térmicamente expandible, que contiene al menos un polímero de reticulación peroxídica, al menos un peróxido y al menos un agente impulsor químico endotérmico, cuerpos de moldeo que contienen esta composición, así como a un procedimiento para estanqueizar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o arriostrar componentes, en particular componentes huecos, y para pegar componentes móviles usando cuerpos de moldeo de este tipo.

10 Los vehículos y piezas de vehículos modernos presentan una pluralidad de cavidades que deben estanqueizarse para evitar la entrada de humedad y suciedad, puesto que esto puede dar como resultado la corrosión de las piezas de carrocería correspondientes desde dentro. Esto se aplica en particular a estructuras de carrocería modernas autoportantes, en las cuales una estructura de bastidor pesado se reemplaza por armazones de bastidor de peso ligero estructuralmente estables hechas de perfiles de cavidad prefabricados. Debido al sistema, tales construcciones presentan una serie de cavidades que deben estanqueizarse frente a la penetración de humedad y suciedad. Tales estanqueidades sirven además para el fin de evitar la transmisión del sonido aéreo así como el sonido estructural en tales cavidades y, por lo tanto, de reducir los ruidos desagradables de la marcha del vehículo y del viento y, por lo tanto, de aumentar el confort de conducción en el vehículo.

20 Las piezas de mamparo que provocan un efecto estanqueizante y/o acústico en tales cavidades se denominan frecuentemente "separaciones por mamparo de cavidad", relleno de montantes ("pillar filler"), deflectores ("baffles") o deflectores acústicos ("acoustic baffles"). Por regla general, constan o bien completamente de cuerpos de moldeo térmicamente expandibles o bien de cuerpos de moldeo que contienen un portador y composiciones poliméricas expandibles en su área periférica. Estas piezas de mamparo se fijan en la carrocería bruta mediante enganche, sujeción con clips, atornillado o unión por soldadura a las estructuras de construcción abiertas. Después del cierre de las estructuras de construcción en la carrocería bruta y los pretratamientos adicionales de la carrocería, se aprovecha entonces el calor de proceso de los hornos para curar el lacado por inmersión catódica con el fin de activar la expansión de la pieza expandible de la pieza de mamparo para estanqueizar, por lo tanto, la sección transversal de la cavidad.

30 Aparte de eso, en los vehículos modernos se necesitan cada vez con más frecuencia componentes livianos metálicos y/o a base de plástico para una fabricación en serie constante y dimensionalmente estable con rigidez y resistencia estructural especificadas. En particular en la construcción de vehículos, en el curso del ahorro de peso deseado, existe la necesidad de componentes ligeros metálicos hechos de chapas de paredes delgadas, los cuales, a pesar de ello, poseen suficiente rigidez y resistencia estructural. También en este caso se emplean cuerpos de moldeo de composiciones térmicamente expandibles, que otorgan las propiedades de soporte necesarias.

40 Composiciones térmicamente expandibles correspondientes se describen, por ejemplo, en los escritos WO 2008/034755, WO 2007/039309, WO 2013/017536, WO 2015/140282 y solicitud alemana 10 2012 221 192.6. Estas composiciones térmicamente expandibles también se emplean en el sector de la automoción.

45 En tales composiciones expandibles, tales como, por ejemplo, vulcanizados de caucho (azufre, peróxido o benzoquinonadioxima) para estanqueizar y pegar, separaciones por mamparo de cavidad a base de etileno-acetato de vinilo, espumas de soporte a base de epoxi y masas de sellado expandibles en la construcción automovilística, hoy en día se usan agentes impulsores exotérmicos, tales como, por ejemplo, ADCA (azodicarbonamida), OBSH (4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida)), DN-PT (dinitrosopentametilentetramina), PTSS (semicarbazida de p-tolueno), BSH (benceno-4-sulfonohidrazida), TSH (tolueno-4-sulfonohidrazida), 5-PT (5-feniltetrazol) y similares.

50 Estos agentes impulsores tienen la desventaja de que pueden desencadenar una sensibilización respiratoria, son preocupantes generalmente desde un punto de vista toxicológico, o son explosivos. Aparte de eso, durante su descomposición se originan subproductos tales como amoníaco, formamida, formaldehído o nitrosaminas, los cuales, de acuerdo con la Lista Global de Sustancias Declarables en Automoción (GADSL, *Global Automotive Declarable Substance List*), la lista IFA-KMR 08/2012 o el informe BGIA "Index of hazardous substances 2012", están prohibidos en la construcción automovilística. Adicionalmente, el contenido de VOC (contenido de compuestos orgánicos volátiles) es muy alto cuando se usan agentes impulsores exotérmicos.

60 Aparte de eso, debido a la descomposición exotérmica y al estrecho intervalo de temperatura de la temperatura de descomposición de los agentes impulsores anteriores, la estructura de espuma depende de las temperaturas de curado/espumado, que se encuentran habitualmente en el intervalo de 140-220 °C, y puede variar mucho según el intervalo de temperatura. Por ello, la velocidad de expansión y la estructura de espuma fluctúan entre las temperaturas de proceso mínima y máxima. La estructura de espuma influye a su vez en la absorción de agua a diferentes temperaturas de curado, que puede ser muy alta precisamente en el caso de espumas de poro grueso. A temperaturas por debajo de 140 °C, los agentes impulsores mencionados no pueden usarse de manera efectiva.

65 En cuanto a la absorción de agua, es muy importante, sobre todo cuando se utiliza en el sector de la automoción, que la absorción de agua se mantenga lo más baja posible. Debido a la mejor resistencia a la corrosión y durabilidad a

largo plazo, en el sector de la automoción se requiere una baja absorción de agua. Sin embargo, el intercambio de agentes impulsores exotérmicos por agentes impulsores endotérmicos puede dar como resultado un aumento en la absorción de agua.

5 Por eso, el objetivo de la presente invención era poner a disposición materiales térmicamente expandibles, que pueden prescindir de los agentes impulsores exotérmicos mencionados, pero son adecuados de la misma manera que las masas conocidas para los usos descritos anteriormente y, sobre todo, presentan una baja absorción de agua.

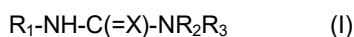
Este objetivo se resuelve de manera sorprendente mediante composiciones térmicamente expandibles, que contienen

10

- a) al menos un polímero de reticulación peroxídica,
- b) al menos un peróxido y
- c) al menos un agente impulsor químico endotérmico,

15 comprendiendo el al menos un agente impulsor químico endotérmico al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal seleccionado de ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados o sus sales y al menos un derivado de urea de fórmula (I)

20



representando X O o S, y representando R₁, R₂ y R₃ independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, heteroalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o -C(O)-R₄, representando R₄ H, alquilo sustituido o no sustituido.

25 Las composiciones correspondientes superan las desventajas conocidas y, simultáneamente, cumplen en gran medida los requisitos exigidos en tales composiciones térmicamente expandibles, sobre todo en cuanto a una excelente expansión y una baja absorción de agua.

Por eso, un primer objeto de la presente invención son composiciones térmicamente expandibles, que contienen

30

- a) al menos un polímero de reticulación peroxídica,
- b) al menos un peróxido y
- c) al menos un agente impulsor químico endotérmico,

35 caracterizadas por que el al menos un agente impulsor químico endotérmico comprende al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal seleccionado de ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados o sus sales y al menos un derivado de urea de fórmula (I)

40



representando X O o S, y representando R₁, R₂ y R₃ independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, heteroalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o -C(O)-R₄, representando R₄ H, alquilo sustituido o no sustituido.

45 Los agentes impulsores químicos endotérmicos tienen la ventaja de que no son ni nocivos para la salud ni explosivos, y que se producen pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) durante la expansión. Los productos de descomposición son fundamentalmente CO₂ y agua. Aparte de eso, los productos fabricados con ello tienen una estructura de espuma más uniforme en todo el intervalo de temperatura de proceso, que se aprovecha para el curado. En el presente caso, con ello también se produce una absorción de agua particularmente baja en combinación con los otros componentes de la composición. Finalmente, la temperatura de descomposición de los agentes impulsores endotérmicos, en particular de mezclas de los mismos, es menor en comparación con agentes impulsores exotérmicos convencionales y, por eso, puede reducirse la temperatura de proceso y puede ahorrarse energía.

55 De acuerdo con la invención, por un agente impulsor químico se entienden compuestos que se descomponen cuando se exponen al calor y, a este respecto, liberan gases.

60 Ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados, tales como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido fumárico y ácido maleico. Resulta especialmente preferente el uso de ácido cítrico. Por este motivo, entre otras cosas, resulta ventajoso el ácido cítrico, puesto que representa un agente impulsor ecológicamente sostenible.

Los ácidos policarboxílicos también pueden estar parcialmente esterificados, permaneciendo contenido, no obstante, siempre al menos un grupo ácido libre por molécula. Preferentemente, los ácidos policarboxílicos están esterificados con alcoholes alifáticos, tales como metanol, etanol, propanol y butanol. Preferentemente, los ácidos policarboxílicos no están esterificados.

65

Asimismo, son adecuadas las sales de los ácidos mencionados así como mezclas de dos o más de los compuestos descritos. En el caso de las sales de los ácidos policarboxílicos, el contraión se selecciona preferentemente de Na⁺, K⁺, NH₄⁺, ½ Zn²⁺, ½ Mg²⁺, ½ Ca²⁺ y sus mezclas, siendo preferente Na⁺ y K⁺, en particular Na⁺.

Para las aplicaciones descritas en el presente documento, habitualmente resulta ventajoso reducir las temperaturas de descomposición de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente. Esto se logra habitualmente usando bicarbonatos de sodio, de potasio o de amonio. Sin embargo, estos tienen la desventaja de que las sales inorgánicas permanecen en la espuma después de la formación de espuma, las cuales son fácilmente solubles en agua y aumentan la absorción de agua de manera no deseada.

Los inventores ahora han descubierto sorprendentemente que los carbonatos usados hasta el momento se pueden reemplazar por derivados de urea, como se describe en el presente documento, y, por ello, pueden superarse las desventajas descritas anteriormente. En particular, los inventores han descubierto que las temperaturas de descomposición de los ácidos policarboxílicos se pueden reducir hasta 40 °C mediante el uso de los derivados de urea descritos y, a este respecto, puede aumentarse simultáneamente la velocidad de descomposición. Así, se pueden obtener composiciones espumadas, que se caracterizan por una estructura de poros fina y homogénea y simultáneamente muestran una absorción de agua muy baja.

Los derivados de urea usados en el presente documento son aquellos de la fórmula (I)



representando X O o S, y representando R₁, R₂ y R₃ independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, heteroalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o -C(O)-R₄, representando R₄ H, alquilo sustituido o no sustituido.

"Sustituido", como en relación con los restos alquilo o heteroalquilo que pueden representar R₁, R₂, R₃ y R₄, usados en el presente documento, significa que el grupo correspondiente con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo que consta de -OR', -COOR', -NR'R", -C(=X)NR'R", -NR"C(=X)NR'R", halógeno, arilo C₆₋₁₄ no sustituido, heteroarilo C₂₋₁₄ no sustituido que contiene de 1 a 5 heteroátomos seleccionados de O, N y S, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido y heteroalíclicilo C₂₋₁₀ no sustituido que contiene de 1 a 5 heteroátomos seleccionados de O, N y S, está sustituido.

"Sustituido", como en relación con los restos arilo y cicloalquilo que pueden representar R₁, R₂ y R₃, usados en el presente documento, significa que el grupo correspondiente con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo que consta de -OR', -COOR', -NR'R", -C(=X)NR'R", -NR"C(=X)NR'R", halógeno, alquilo C₁₋₁₀ no sustituido y arilo -CH₂, puede estar sustituido, pudiendo estar sustituido el grupo arilo en el grupo arilo -CH₂ a su vez con -OR', -COOR', -NR'R", -C(=X)NR'R", -NR"C(=X)NR'R", halógeno y alquilo C₁₋₁₀ no sustituido.

A este respecto, R' y R" están seleccionados independientemente entre sí de H, alquilo C₁₋₁₀ no sustituido, arilo C₆₋₁₄ no sustituido, heteroalquilo C₂₋₁₄ no sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido, heteroalíclicilo C₂₋₁₀ no sustituido, alquilarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo y alquilheteroarilo.

"Alquilo", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a grupos alquilo lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, 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, así como los restos alquilo C₁₄, C₁₆ y C₁₈ lineales. En diversas formas de realización, los restos alquilo son restos alquilo C₁₋₄ de cadena corta, en particular restos alquilo C₁₋₄ lineales no sustituidos. Los restos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, pero preferentemente no están sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes se seleccionan en particular del grupo descrito anteriormente de sustituyentes.

"Heteroalquilo", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a restos alquilo tales como los definidos anteriormente, en los que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo, en particular N u O, más preferentemente O.

"Arilo", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a grupos aromáticos que pueden presentar al menos un anillo aromático, pero también varios anillos condensados, tales como, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno y similares. Los restos arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes se seleccionan del grupo descrito anteriormente.

"Heteroarilo", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a restos arilo tales como los definidos anteriormente, en los que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo, en particular N, S u O, más preferentemente O.

"Halógeno", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a flúor, cloro, bromo y yodo.

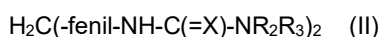
"Cicloalquilo", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a hidrocarburos cíclicos no aromáticos, en particular restos alquilo o alqueno cíclicos tales como los definidos anteriormente, por ejemplo, restos ciclopentilo, ciclohexilo y ciclohexenilo. Si están sustituidos, los sustituyentes se seleccionan del grupo descrito anteriormente.

5 "Heteroalíclico", tal como se usa en el presente documento, hace referencia a restos cicloalquilo tales como los definidos anteriormente, en los que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo, en particular N, S u O, más preferentemente O.

En distintas formas de realización de la invención, X representa O.

10 En distintas formas de realización de la invención, R_2 y R_3 se seleccionan de H y restos alquilo no sustituidos, en particular restos alquilo C_{1-4} , tales como, por ejemplo, metilo o etilo. En distintas formas de realización de la invención, R_2 y R_3 no son H, sino en particular restos alquilo C_{1-4} . En otras formas de realización, uno de R_2 y R_3 es H y el otro es un resto alquilo C_{1-4} .

15 En distintas formas de realización de la invención, R_1 se selecciona de H y restos alquilo no sustituidos, en particular restos alquilo C_{1-4} , tales como, por ejemplo, metilo o etilo. En varias otras formas de realización, R_1 se selecciona de restos arilo sustituidos o no sustituidos, en particular restos fenilo sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los restos fenilo están preferentemente sustituidos con halógeno, -OR', en particular -OH o alquilo -O-(C_{1-4}), alquilo C_{1-10} no sustituido, o arilo CH_2 , en particular fenilo CH_2 , pudiendo estar sustituido el resto fenilo y, si está sustituido, preferentemente está sustituido con -NR"C(=X)NR'R". En distintas formas de realización, R_1 está seleccionado de tal manera que se produzca un derivado de bis-urea de la fórmula (II)



25 donde X, R_2 y R_3 están definidos como anteriormente. Preferentemente, en tales compuestos todos los R_2 son idénticos y todos los R_3 son idénticos.

30 Los compuestos ejemplares de la fórmula (I) que pueden utilizarse de acuerdo con la invención incluyen, pero no están limitados a: urea (urea pura sin sustituyentes), N,N-dimetilurea, N,N-dietilurea, N,N'-dimetilurea, N,N'-dietilurea, 4-clorofenil-N,N-dimetilurea, 4,4'-metilen-bis-(fenildimetilurea), 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea, isoforona bis(dimetilurea), 1,1-dimetil-3-fenilurea, 1,1-dimetil-3-(4-etoxifenil)urea, 1,1'-(4-fenileno)-bis-(3,3-dimetilurea), 1,1-dimetil-3-(2-hidroxifenil)urea y 1,1-dimetil-3(3-cloro-4-metilfenil)urea. Resultan especialmente preferentes urea, N,N-dimetilurea, N,N-dietilurea, N,N'-dimetilurea y N,N'-dietilurea.

35 Agentes impulsores especialmente preferentes son mezclas de ácido cítrico/citrato con los derivados de urea descritos anteriormente.

40 Aparte de eso, los agentes impulsores pueden contener aditivos adicionales, tal como en particular óxido de calcio, zeolitas, óxido de zinc y/u óxido de magnesio. Incluso si adicionalmente pueden utilizarse carbonatos, los agentes impulsores o las composiciones preferentemente están fundamentalmente libres de carbonatos de hidrógeno y carbonatos. De acuerdo con la invención, por la expresión "fundamentalmente libre de" se entiende si las composiciones contienen menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, de manera muy especialmente preferente menos del 0,01 % en peso de la respectiva sustancia, en particular no contienen la respectiva sustancia.

45 En distintas formas de realización, las composiciones térmicamente expandibles contienen el agente impulsor en una cantidad del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, más preferentemente del 10 al 30 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 15 al 25 % en peso, con respecto a la composición total. A este respecto, el % en peso hace referencia, a menos que se describa lo contrario, a la composición total antes de la expansión.

50 En una forma de realización preferente, las composiciones contienen del 0,02 al 6 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso, aún más preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso del derivado de urea de la fórmula (I) y del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, muy preferentemente del 15 al 22 % en peso del ácido policarboxílico, preferentemente ácido cítrico. A este respecto, el % en peso hace referencia, a menos que se describa lo contrario, a la composición total antes de la expansión. Preferentemente, la relación en peso de derivado de urea respecto a ácido policarboxílico es de 0,1:1 a 0,1:20, preferentemente de 0,1:2 a 0,1:10.

55 En una forma de realización especialmente preferente, el agente impulsor se introduce como "mezcla madre" en la composición térmicamente expandible. Por mezcla madre se entiende una premezcla del agente impulsor que va a usarse, por ejemplo, con un polímero, preferentemente el polímero a) utilizado. Además de las ventajas del proceso, esta manera de proceder tiene la ventaja de que el agente impulsor puede distribuirse de manera particularmente homogénea y suave y, a este respecto, se produce menos calor por el amasado/mezclado. Así, el agente impulsor puede protegerse contra una descomposición no deseada. Resulta especialmente preferente una mezcla madre que contenga el al menos un agente impulsor endotérmico, preferentemente el derivado de urea y ácido cítrico, y al menos

una parte del polímero a) reticulable peroxidicamente. Además, la mezcla madre también puede contener componentes adicionales, en particular cargas, tales como polímeros adicionales, talco, colorantes y/o antioxidantes.

Las preparaciones térmicamente expandibles preferentemente están fundamentalmente libres de ADCA (azodicarbonamida) y/u OBSH (4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida)), en particular de agentes impulsores exotérmicos.

Además del agente impulsor endotérmico, la composición térmicamente expandible contiene como sistema aglutinante al menos un polímero a) reticulable peroxidicamente.

En principio, como polímeros reticulables peroxidicamente se consideran todos los polímeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos que se pueden reticular peroxidicamente. Como "reticulable peroxidicamente" el experto designa polímeros en los que un átomo de hidrógeno puede abstraerse de la cadena principal o de una cadena lateral por la acción de un iniciador radical, de manera que queda un radical que ataca a otras cadenas de polímeros en una segunda etapa de reacción.

En una forma de realización preferente, el al menos un polímero reticulable peroxidicamente a) está seleccionado de copolímeros en bloque de estireno-butadieno, copolímeros en bloque de estireno-isopreno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros funcionalizados de etileno-acetato de vinilo, copolímeros funcionalizados de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-propileno-dieno, 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.

A este respecto, por un copolímero funcionalizado se entiende, de acuerdo con la invención, un copolímero que está provisto de grupos de hidróxido adicionales, grupos amina, grupos carboxi, grupos anhídrido y/o grupos acrilato.

En el sentido de la presente invención, resultan especialmente ventajosos copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros funcionalizados de etileno-acetato de vinilo, copolímeros funcionalizados de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros en bloque de estireno-butadieno, copolímeros en 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. Resultan muy especialmente preferentes copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros funcionalizados de etileno-acetato de vinilo, en particular copolímeros de etileno-acetato de vinilo que no contienen incorporada por polimerización ninguna otra unidad de monómero (copolímeros puros de etileno-acetato de vinilo).

Las preparaciones térmicamente expandibles que contienen al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un porcentaje de acetato de vinilo del 5 al 30 % en peso, en particular del 10 al 25 % en peso, muy especialmente del 15 al 20 % en peso, con respecto a la masa total de los copolímeros, resultan particularmente preferentes de acuerdo con la invención.

Además, ha resultado ser ventajoso si la preparación térmicamente expandible contiene un polímero reticulable peroxidicamente a), en particular un copolímero de etileno-acetato de vinilo, con un índice de fusión de 0,3 a 400 g/10 min, en particular de 0,5 a 45 g/10 min. Los polímeros reticulables peroxidicamente a), en particular copolímeros de etileno-acetato de vinilo, con 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, resultan particularmente ventajosos. De acuerdo con la invención, puede resultar ventajoso si se usan dos o varios polímeros con diferentes índices de fusión en las preparaciones térmicamente expandibles.

Para ello, el índice de fusión se determina en un reómetro capilar, fundiéndose el polímero a 190 °C en un cilindro calentable y presionándose a través de una boquilla definida (capilar) bajo una presión que se produce por la carga aplicada (2,16 kg) (ASTM D1238). La masa emergente se calcula como función del tiempo.

En una forma de realización preferente, como para formulaciones expansivas a baja temperatura, los polímeros a) presentan un punto de fusión (que puede determinarse mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial) según ASTM D3417) por debajo de la temperatura de descomposición del agente impulsor endotérmico. Preferentemente, el polímero a) presenta un punto de fusión por debajo de 100 °C, preferentemente entre 90 y 60 °C.

Las preparaciones térmicamente expandibles contienen preferentemente al menos el 30 % en peso y preferentemente como máximo el 85 % en peso, en particular como máximo el 70 % en peso de al menos un polímero reticulable peroxidicamente a). Las preparaciones térmicamente expandibles que contienen del 30 al 85 % en peso, en particular del 40 al 75 % en peso, preferentemente del 45 al 65 % en peso, de al menos un polímero reticulable peroxidicamente a), en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible, resultan especialmente preferentes.

Las preparaciones térmicamente expandibles contienen preferentemente al menos el 30 % en peso y preferentemente

5 como máximo el 85 % en peso, en particular como máximo el 70 % en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Las preparaciones térmicamente expandibles que contienen del 30 al 85 % en peso, en particular del 40 al 75 % en peso, preferentemente del 45 al 65 % en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible, resultan especialmente preferentes.

10 En distintas formas de realización, como polímero a) se utiliza una mezcla de al menos dos polímeros, no conteniendo incorporado por polimerización el primer polímero (met)acrilato de glicidilo como monómero y seleccionándose preferentemente de los descritos anteriormente, y conteniendo incorporado por polimerización el segundo polímero (met)acrilato de glicidilo como monómero. La expresión "(met)acrilato", tal como se usa en el presente documento, comprende respectivamente los acrilatos y metacrilatos correspondientes. En distintas formas de realización, las composiciones térmicamente expandibles contienen al menos un segundo polímero reticulable peroxídicamente, el cual, en un porcentaje del 2 al 25 % en peso, con respecto al respectivo polímero, contiene incorporado por polimerización (met)acrilato de glicidilo como monómero. El porcentaje de (met)acrilato de glicidilo en este polímero asciende preferentemente del 2 al 20 % en peso, en particular del 3 al 15 % en peso, preferentemente del 6 al 10 % en peso, con respecto a la masa total de los copolímeros. Preferentemente, estos polímeros contienen metacrilato de glicidilo. Como tales polímeros son apropiados los polímeros reticulables peroxídicamente descritos anteriormente, conteniendo los polímeros (met)acrilato de glicidilo como unidad. Resultan especialmente preferentes los terpolímeros que, además de (met)acrilato de glicidilo, contienen preferentemente monómeros seleccionados del grupo de etileno, propileno, ésteres del ácido acrílico, tales como preferentemente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo o (met)acrilato de butilo, estireno y acetato de vinilo. Resultan muy especialmente preferentes los terpolímeros de etileno/ésteres de ácido (met)acrílico/terpolímeros de (met)acrilato de glicidilo, en particular etileno/(met)acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo y etileno/(met)acrilato de butilo/metacrilato de glicidilo. Además, ha resultado ser ventajoso si el índice de fusión de este polímero, en particular del terpolímero, es de 0,3 a 400 g/10 min, en particular de 0,5 a 45 g/10 min. Los polímeros, en particular terpolímeros, con un índice de fusión de 1,5 a 25 g/10 min, en particular de 2 a 15 g/10 min, resultan especialmente ventajosos.

30 En una forma de realización preferente, como para formulaciones expansivas a baja temperatura, estos polímeros, que contienen incorporados por polimerización monómeros de (met)acrilato de glicidilo, presentan un punto de fusión (que puede determinarse mediante DSC según ASTM D3417) por debajo de la temperatura de descomposición del agente impulsor endotérmico. Preferentemente, el polímero presenta un punto de fusión por debajo de 100 °C, preferentemente entre 90 y 60 °C, preferentemente entre 80 y 65 °C.

35 De acuerdo con la invención, puede resultar ventajoso si dos o varios, en particular dos polímeros diferentes, que contienen incorporados por polimerización monómeros de (met)acrilato de glicidilo, se utilizan en las preparaciones térmicamente expandibles. Dos terpolímeros diferentes son ventajosos sobre todo para mejorar la baja absorción de agua. Preferentemente están contenidos un etileno/(met)acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo y un etileno/(met)acrilato de butilo/metacrilato de glicidilo.

40 En tales formas de realización, las preparaciones térmicamente expandibles pueden contener preferentemente al menos el 2 % en peso y preferentemente como máximo el 40 % en peso, en particular como máximo el 20 % en peso, de al menos un polímero, el cual, en un porcentaje del 2 al 25 % en peso, en particular del 3 al 20 % en peso, con respecto al respectivo polímero, contiene incorporado por polimerización (met)acrilato de glicidilo como monómero, en particular al menos de un terpolímero. Las preparaciones térmicamente expandibles que contiene del 2 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 7,5 al 22,5% en peso, de al menos un polímero reticulable peroxídicamente, incorporado por polimerización (met)acrilato de glicidilo como monómero, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible, resultan especialmente preferentes. A este respecto, las preparaciones pueden contener adicionalmente al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo en las cantidades indicadas anteriormente.

50 Como constituyente adicional, la composición térmicamente expandible puede contener al menos una resina de pegajosidad. En particular, se utiliza al menos una resina de pegajosidad en combinación con los polímeros descritos anteriormente, que contienen incorporados por polimerización monómeros de (met)acrilato de glicidilo. La resina provoca que se aumente la pegajosidad de la composición no expandida. Esto resulta ventajoso sobre todo en el caso de una aplicación manual y además también puede mejorar en conjunto la adhesión. A este respecto, se trata en particular de resinas que presentan un punto de reblandecimiento inferior a 130 °C (medido según el denominado método de anillo y bola de acuerdo con la norma DIN 52011), en particular inferior a 100 °C, preferentemente inferior a 50 °C. Ventajosamente, la resina presenta un punto de reblandecimiento de -20 a 130 °C, en particular de 0 a 50 °C. Preferentemente, se usa al menos una resina de pegajosidad líquida a temperatura ambiente.

60 Resultan adecuadas, por ejemplo: resinas de éster de colofonia a base de materias primas naturales, es decir, las denominadas "colofonias de goma" ("gum rosins"), resinas de éster de colofonia hidrogenadas total o parcialmente, derivados maleinizados de estas resinas de ésteres de colofonia, derivados desproporcionados, resinas naturales modificadas tales como ácidos de resina de resina de bálsamo, resina de talol o resina de raíz, por ejemplo, resina de bálsamo completamente saponificada, resinas de terpeno dado el caso modificadas, en particular copolímeros o terpolímeros de terpeno tales como terpenos de estireno, terpenos de alfa-metil-estireno, resinas de terpeno

5 modificadas con fenol así como derivados hidrogenados de las mismas, otras resinas de estireno, otras resinas de alfa-metil-estireno modificadas dado el caso con fenol, copolímeros de ácido acrílico, preferentemente copolímeros de estireno-ácido acrílico, y resinas de hidrocarburo aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, en particular del tipo C5, C9, C9/C10, así como sus derivados modificados o hidrogenados. Preferentemente, se usa en particular al menos una resina de hidrocarburo aromática, alifática o cicloalifática, en particular del tipo C5, C9, C9/C10, así como derivados modificados o hidrogenados de las mismas, en particular al menos una resina de hidrocarburo aromática, preferentemente una resina de hidrocarburo aromática líquida C9/C10.

10 Las resinas de pegajosidad se utilizan preferentemente en una cantidad del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, más preferentemente del 30 al 50 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de la composición térmicamente expandible. En tales formas de realización con una resina de pegajosidad, las preparaciones térmicamente expandibles pueden contener preferentemente al menos el 2 % en peso y preferentemente como máximo el 40 % en peso, en particular como máximo el 20 % en peso, de al menos un polímero, el cual, en un porcentaje del 2 al 25 % en peso, en particular del 3 al 20 % en peso, con respecto al respectivo polímero, contiene incorporado por polimerización (met)acrilato de glicidilo como monómero, en particular al menos de un terpolímero. Las preparaciones térmicamente expandibles que contiene del 2 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 7,5 al 22,5% en peso, de al menos un polímero reticulable peroxidicamente, incorporado por polimerización (met)acrilato de glicidilo como monómero, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible, resultan especialmente preferentes.

20 Como constituyente adicional además de los polímeros reticulables peroxidicamente descritos anteriormente, las preparaciones térmicamente expandibles pueden contener preferentemente al menos un acrilato multifuncional de bajo peso molecular.

25 Por un "acrilato multifuncional de bajo peso molecular" se entiende un compuesto que presenta al menos dos grupos acrilato y un peso molecular por debajo de 2400 g/mol, preferentemente por debajo de 800 g/mol. Han resultado ser ventajosas en particular tales compuestos que presentan dos, tres o más grupos acrilato por molécula.

30 Los acrilatos difuncionales preferentes son dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de triciclohexanodimetanol, 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.

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

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

50 Además de los acrilatos de bajo peso molecular, las preparaciones térmicamente expandibles pueden contener co-reticulantes adicionales, tales como, por ejemplo, compuestos alilo, tales como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimesato de trialilo, trimelitato de trialilo (TATM), piromelitato de tetraalilo, el éster dialílico de 1,1,3-trimetil-5-carboxi-3-(4-carboxifenil)indeno, trimelitato de trimetilolpropano (TMPTM) o dimaleimida de fenileno.

55 A este respecto, ha resultado ser especialmente ventajoso si las preparaciones térmicamente expandibles presentan al menos un acrilato multifuncional de bajo peso molecular seleccionado de diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).

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

65 Como sistema de curado para los polímeros reticulables peroxidicamente, las preparaciones térmicamente expandibles contienen al menos un peróxido. En particular son adecuados los peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, peróxidos de cetona, peróxidos de diacilo, perésteres, peracetales e hidroperóxidos preferentemente. Resultan especialmente preferentes, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilo, bis(*terc.*-butilperoxi)-diisopropilbenceno, di(*terc.*-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peroxibenzoato de t-butilo,

peroxidicarbonato de dialquilo, diperoxicetales (por ejemplo, 1,1-di-*terc.*-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano), peróxidos de cetona (por ejemplo, peróxidos de metiletilcetona), 4,4-di-*terc.*-butilperoxi-*n*-butil-valerato y trioxepano (por ejemplo, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano).

5 Resultan especialmente preferentes, por ejemplo, los peróxidos distribuidos comercialmente por la empresa Akzo Nobel o Pergan, tales como 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc.*-butilperoxi)hexano, peróxido de di-*terc.*-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc.*-butilperoxi)hexano, peróxido de *terc.*-butilcumilo, di-(2-*terc.*-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, butil-4,4-di(*terc.*-butilperoxi)valerato, carbonato de *terc.*-butilperoxi-2-etilhexilo, 1,1-di(*terc.*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxibenzoato de *terc.*-butilo, peróxido de di(4-metilbenzoilo) y peróxido de dibenzoilo.

Además, ha resultado ser ventajoso si los peróxidos utilizados son fundamentalmente inertes a temperatura ambiente y solo se activan cuando se calientan a temperaturas más altas (por ejemplo, cuando se calientan a temperaturas entre 130 °C y 240 °C). Resulta especialmente ventajoso si el peróxido utilizado presenta una vida media de más de 15 60 minutos a 65 °C, es decir, que después de calentar la preparación térmicamente expandible que contiene el peróxido a 65 °C durante 60 minutos, se ha descompuesto menos de la mitad del peróxido utilizado. De acuerdo con la invención, tales peróxidos pueden ser de manera especialmente preferente aquellos que presentan una vida media de al menos 60 minutos a 115 °C, en particular a 130 °C.

20 De manera especialmente preferente, está contenido al menos un peróxido seleccionado del grupo de di(*terc.*-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, 1,1-di(*terc.*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc.*-butilperoxi)hexano, peróxido de dibenzoilo y diperóxido de di-*terc.*-butil-1,1,4,4-tetrametilbut-2-in-1,4-ileno.

Aparte de eso, resulta ventajoso de acuerdo con la invención si al menos uno o los peróxidos se utilizan en forma aplicada sobre un portador inerte sólido, tal como, por ejemplo, carbonato de calcio y/o sílice y/o caolín.

El al menos uno o los peróxidos están contenidos en las preparaciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,05 al 4 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 2 % en peso, en particular en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso, respectivamente determinados como contenido de sustancia activa del peróxido con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible.

Además de los constituyentes mencionados anteriormente, las composiciones térmicamente expandibles pueden contener otros componentes habituales adiciones, tales como, por ejemplo, cargas, plastificantes, diluyentes reactivos, agentes auxiliares de reología, humectantes, agentes adherentes, resinas, agentes de protección frente al envejecimiento, estabilizadores y/o pigmentos de color.

Ejemplos de plastificantes adecuados son ésteres de alquilo de ácidos dibásicos (por ejemplo, ésteres de ftalato, poliésteres de ácido adípico), aceites blancos y de proceso (parafinas) técnicos, éteres de diarilo, benzoatos de polialquilenglicoles, ésteres de ácido cítrico (por ejemplo, trietiléster de ácido cítrico), fosfatos orgánicos y ésteres de ácido alquilsulfónico de fenol o cresol.

Como cargas se consideran, por ejemplo, las diversas tizas molidas o precipitadas, carbonatos de calcio y magnesio, talco, grafito, espato pesado, ácido silícico o sílice así como, en particular, cargas de silicato, tales como, por ejemplo, mica, por ejemplo, en forma de clorito, o cargas de silicato del tipo silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo, wollastonita. El talco es una carga especialmente preferente. Preferentemente, las cargas están recubiertas, preferentemente con ácido esteárico o estearatos. Por ello, se influye positivamente en el comportamiento de goteo.

Las cargas se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 60 % en peso, en particular del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, más preferentemente del 3 al 8 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de toda la composición térmicamente expandible.

Los componentes cromóforos, en particular colorantes negros a base de grafito y/o negro de humo, están contenidos en las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 al 2 % en peso, en particular del 0,1 al 0,8 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,15 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de toda la composición térmicamente expandible.

Como antioxidantes o estabilizadores pueden utilizarse, por ejemplo, fenoles impedidos estéricamente o mezclas de los mismos y/o tioéteres impedidos estéricamente y/o aminas aromáticas impedidas estéricamente, difosfonitas, disulfuros, tales como, por ejemplo, éster glicólico de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-*terc.*-butilfenil)-butanoico) o incluso 4-metilfenol, producto de reacción con dicitlopentadieno e isobutileno.

Los antioxidantes o estabilizadores están contenidos en las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de toda la composición térmicamente expandible.

Los agentes desecantes tales como óxido de calcio y/o zeolitas están contenidos preferentemente en las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 - 5 % en peso, en particular del 0,1 al 2,5 % en peso, en cada caso con respecto a la masa de toda la composición térmicamente expandible.

5 Un objeto preferente de la presente invención son composiciones térmicamente expandibles, que contienen

- a) del 30 al 85 % en peso de al menos un polímero de reticulación peroxídica,
- b) del 0,05 al 4 % en peso de al menos un peróxido y
- 10 c) del 0,1 al 40 % en peso de al menos un agente impulsor químico endotérmico,

caracterizadas por que el al menos un agente impulsor químico endotérmico presenta al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal seleccionado de ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados o sus sales, preferentemente del 5 al 35 % en peso, y al menos un derivado de urea de la fórmula (I), preferentemente del 0,02 al 6 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible antes de la expansión.

15 Un objeto preferente adicional de la presente invención son composiciones térmicamente expandibles, que contienen

- 20 a) del 30 al 85 % en peso, en particular del 40 al 75 % en peso, preferentemente del 45 al 65 % en peso, de al menos un polímero de reticulación peroxídica,
- b) del 0,05 al 4 % en peso, preferentemente del 0,05 al 2 % en peso, en particular del 0,1 al 1 % en peso, de al menos un peróxido y
- 25 c) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, más preferentemente del 10 al 30 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 15 al 25 % en peso, de al menos un agente impulsor químico endotérmico,

caracterizadas por que el al menos un agente impulsor químico endotérmico presenta al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal seleccionado de ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados o sus sales, preferentemente del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, muy preferentemente del 15 al 22 % en peso, y al menos un derivado de urea de la fórmula (I), preferentemente del 0,02 al 6 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso, aún más preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible antes de la expansión.

35 Un objeto preferente adicional de la presente invención son composiciones térmicamente expandibles, que contienen

- 40 a) del 30 al 85 % en peso, en particular del 40 al 75 % en peso, preferentemente del 45 al 65% en peso, de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo y del 2 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 7,5 al 22,5% en peso, de al menos un polímero reticulable peroxidicamente, incorporado por polimerización (met)acrilato de glicidilo como monómero,
- b) del 0,05 al 4 % en peso, preferentemente del 0,05 al 2 % en peso, en particular del 0,1 al 1 % en peso, de al menos un peróxido y
- 45 c) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, más preferentemente del 10 al 30 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 15 al 25 % en peso, de al menos un agente impulsor químico endotérmico,

caracterizadas por que el al menos un agente impulsor químico endotérmico presenta al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal seleccionado de ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados o sus sales, preferentemente del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, muy preferentemente del 15 al 22 % en peso, y al menos un derivado de urea de la fórmula (I), preferentemente del 0,02 al 6 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso, aún más preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible antes de la expansión.

55 Un objeto preferente adicional de la presente invención, que es en particular apropiado para la aplicación manual, son composiciones térmicamente expandibles, que contienen

- 60 a) del 2 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 7,5 al 22,5% en peso, de al menos un polímero reticulable peroxidicamente, incorporado por polimerización (met)acrilato de glicidilo como monómero, en particular un terpolímero,
- b) del 0,05 al 6 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 1 al 4 % en peso, de al menos un peróxido y
- 65 c) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, más preferentemente del 10 al 30 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 15 al 25 % en peso, de al menos un agente impulsor químico endotérmico,

d) del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, más preferentemente del 30 al 50 % en peso, de al menos una resina de pegajosidad, en particular al menos una resina de hidrocarburo aromática, alifática o cicloalifática, así como derivados modificados o hidrogenados de las mismas, en particular al menos una resina de hidrocarburo aromática, preferentemente una resina de hidrocarburo aromática líquida C9/C10,

caracterizadas por que el al menos un agente impulsor químico endotérmico presenta al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal seleccionado de ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados o sus sales, preferentemente del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, muy preferentemente del 15 al 22 % en peso, y al menos un derivado de urea de la fórmula (I), preferentemente del 0,02 al 6 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso, aún más preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la preparación térmicamente expandible antes de la expansión.

Las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención están formuladas preferentemente de tal manera que son sólidas a 22 °C. De acuerdo con la invención, una composición térmicamente expandible se denomina "sólida" si la geometría de esta composición no se deforma bajo la influencia de la fuerza de gravedad en el plazo de 1 hora, en particular en el plazo de 24 horas, a la temperatura indicada.

Las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención pueden prepararse mezclando los componentes seleccionados en cualquier mezclador adecuado, tal como, por ejemplo, una amasadora, una amasadora de doble Z, un mezclador interno, un mezclador de doble husillo, un mezclador continuo o una extrusora, en particular una extrusora de doble husillo.

Aunque puede resultar ventajoso calentar un poco los componentes para facilitar la consecución de una masa uniforme y homogénea, hay que ocuparse de que no se alcance ninguna temperatura que provoque una activación del agente endurecedor, del acelerador y/o del agente impulsor. La composición térmicamente expandible resultante puede conformarse inmediatamente después de su preparación, por ejemplo, mediante moldeo por soplado, peletización, procedimiento de moldeo por inyección, procedimiento de moldeo por compresión, procedimiento de estampación o extrusión.

La expansión de la composición térmicamente expandible se realiza por calentamiento, calentándose la composición a una temperatura determinada durante un tiempo determinado, que es suficiente para provocar la activación del agente impulsor. Dependiendo de los constituyentes de la composición y de las condiciones de la línea de fabricación, tales temperaturas se encuentran habitualmente en el intervalo de 110 °C a 240 °C. preferentemente de 120 °C a 210 °C, con un tiempo de permanencia de 10 a 90 minutos, preferentemente de 5 a 60 minutos.

En el ámbito de la construcción de vehículos, resulta especialmente ventajoso si la expansión de las composiciones de acuerdo con la invención se realiza durante el paso del vehículo a través del horno para curar el lacado por inmersión catódico, de manera que puede prescindirse de una etapa de calentamiento separada.

Las composiciones térmicamente expandibles de la presente invención pueden emplearse en un amplio ámbito de aplicaciones de soporte, de relleno, de sellado y de adhesivos, por ejemplo, en el área de las piezas de mamparo para la estanqueidad de cavidades en vehículos. Sin embargo, también es concebible una utilización como adhesivo de relleno inferior, por ejemplo, en la puerta o el área del techo. Para una tal finalidad de uso, las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención pueden aplicarse por medio de extrusión directa. Sin embargo, las composiciones también pueden llevarse al lugar de aplicación en forma extruida y montarse a presión y/o unirse por fusión ahí. Como tercera alternativa, también es concebible la aplicación como producto coextruido. En esta forma de realización, de acuerdo con la invención se aplica una segunda composición adhesiva en una capa delgada debajo de la pieza moldeada no adhesiva real hecha de la composición térmicamente expandible de acuerdo con la invención. En el contexto de esta forma de realización, esta segunda capa adhesiva sirve para fijar la pieza moldeada en la carrocería bruta. Además, la composición puede aplicarse manualmente. En particular composiciones con una resina de pegajosidad que presentan una alta pegajosidad son apropiados para una aplicación manual.

Correspondientemente, las composiciones térmicamente expandibles son particularmente adecuadas para la producción de cuerpos de moldeo, en particular piezas de mamparo para la estanqueidad de cavidades, es decir, para la producción de piezas que se insertan en las cavidades de los vehículos, a continuación se expanden por calentamiento y simultáneamente se curan y, de esta manera, estanqueizan la cavidad lo más completamente posible.

Correspondientemente, un segundo objeto de la presente invención es un cuerpo de moldeo que presenta una composición térmicamente expandible de acuerdo con la invención. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, de una pieza de mamparo para la estanqueidad de cavidades de un componente, que presenta una forma que está adaptada a la cavidad.

Por una "forma que está adaptada a la cavidad", se entienden a este respecto, de acuerdo con la invención, todas las geometrías de las piezas de mamparo que aseguran una estanqueidad completa de la cavidad después de la expansión. A este respecto, la forma de la pieza de mamparo puede recrear individualmente la forma de la cavidad y

presentar puntas y/o curvas correspondientes; en el caso de las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención con altos grados de expansión, sin embargo, también puede ser suficiente la introducción de una cantidad correspondientemente grande en forma variable, por ejemplo, en forma de un cordón de soldadura o de una hebra/producto extruido cortado a medida del material, en la cavidad para garantizar una estanqueidad completa de la cavidad después de la expansión.

Dichas piezas de mamparo se producen habitualmente a partir de las composiciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención mediante técnicas de moldeo por inyección. A este respecto, las composiciones térmicamente expandibles se calientan a temperaturas en el intervalo de 70 a 120 °C y luego se inyectan en un molde configurado correspondientemente.

Los cuerpos de moldeo de acuerdo con la invención pueden emplearse en todos los productos que presentan cavidades. Además de los vehículos, estos también son, por ejemplo, aviones, vehículos ferroviarios, aparatos domésticos, muebles, edificios, paredes, separaciones o incluso embarcaciones.

Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para estanqueizar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o arriostrar componentes, en particular componentes huecos, y para pegar componentes móviles usando las composiciones y cuerpos de moldeo descritos en el presente documento. Preferentemente, el procedimiento es un procedimiento para estanqueizar cavidades en un componente, introduciéndose una pieza de mamparo de acuerdo con la invención en la cavidad y a continuación calentándose a una temperatura por encima de 110 °C, de manera que la composición térmicamente expandible se expanda y estanqueice la cavidad.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de un cuerpo de moldeo o pieza de mamparo de acuerdo con la invención para la estanqueidad acústica de cavidades en componentes y/o para la estanqueidad de cavidades en componentes frente a agua y/o humedad.

Otro objeto adicional de la presente invención es el uso de un cuerpo de moldeo de acuerdo con la invención para el refuerzo o arriostramiento de componentes, en particular componentes huecos.

Los siguientes ejemplos deberían explicar con más detalle la invención, no pretendiendo representar la selección de los ejemplos ninguna limitación del alcance del objeto de la invención. En las composiciones, todas las indicaciones de cantidad son partes en peso, si no se indica lo contrario.

Ejemplos de realización

Realización general de los ensayos/preparación de las formulaciones:

Para preparar las preparaciones térmicamente expandibles de acuerdo con la invención, los polímeros contenidos se procesaron a temperatura ambiente en una amasadora o, en caso necesario, calentándose a 150 °C con cargas para formar una pasta homogénea. Sucesivamente se añadieron después los componentes no reactivos adicionales, tales como cargas, negro de humo, estabilizadores y plastificantes, en caso de estar presentes, y se siguieron amasando hasta que la formulación es lisa.

Por debajo de 70 °C se añadieron entonces todos los componentes reactivos tales como, por ejemplo, aceleradores, peróxidos, activadores y catalizadores, óxido de zinc, óxido de calcio y agentes impulsores, y se amasaron lentamente hasta que el adhesivo está mezclado homogéneamente. A este respecto, los agentes impulsores se utilizaron parcialmente como mezcla madre.

Determinación de la expansión

Para determinar la expansión, se cortaron probetas con las dimensiones de aproximadamente 20 mm x 20 mm x 3 mm de las placas fabricadas en las formulaciones de ejemplo, se insertaron en un horno de ventilación forzada, se calentaron a las temperaturas mencionadas en las tablas (tiempo de calentamiento de aproximadamente 7 a 10 min) y las probetas se dejaron entonces a esta temperatura durante el período mencionado en las tablas (incluido el tiempo de calentamiento). A este respecto, la expansión a 175 °C corresponde a las condiciones ideales que se logran en el contexto del curado en la construcción de vehículos. La expansión a 160 °C simula las condiciones de infracocción; la expansión a 200 °C simula las condiciones de sobrecocción.

El grado de expansión [%] se determinó por medio del método de desplazamiento de agua según la fórmula

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

m1 = masa de la probeta en su estado original en agua desionizada
m2 = masa de la probeta después de la cocción en agua desionizada.

ES 2 811 846 T3

Determinación de la absorción de agua

5 Para determinar la absorción de agua, se produjeron probetas de las dimensiones de aproximadamente 20 mm x 20 mm x 3 mm de forma análoga al método para determinar la expansión y, en el horno de ventilación forzada a temperaturas predeterminadas de forma análoga al método para determinar la expansión, como se indica en las tablas, se expandieron y se curaron. A continuación, las probetas así expandidas se acondicionaron durante 24 h en una atmósfera normal (23 °C, 50 % de humedad relativa); después del acondicionamiento, se realizó directamente la determinación de la masa m.

10 Para el almacenamiento en un baño de agua, las probetas se mantuvieron en un recipiente lleno de agua a aproximadamente 5-10 cm por debajo de la superficie del agua a 23 °C durante 24 h. Después de la extracción, las probetas se escurrieron, se secaron superficialmente con un paño absorbente y se pesaron nuevamente m_0 . A continuación, las probetas se almacenan nuevamente durante 24 h en una atmósfera normal (23 °C, 50 % de humedad relativa) y se pesan nuevamente m_{24} .

15 El cálculo de la absorción de agua [% en peso] se realizó según la siguiente ecuación:

$$\text{Absorción de agua} = \frac{m_i - m}{m} \times 100$$

20 m: masa de la probeta antes del almacenamiento en agua en el baño de inmersión

m_i : masa de la probeta después del almacenamiento en agua en el baño de inmersión después del tiempo i

i = 0: medición directamente después de la extracción

i = 24: medición después de 24 h en una atmósfera normal (23 °C, 50 % de humedad relativa)

25

Formulación de ejemplo (a base de EVA, peróxido de reticulación)

Designación/grupo de la sustancia (nombres genéricos)	Fórmula comparativa 1	Fórmula comparativa 2	Fórmula comparativa 3	Fórmula de acuerdo con la invención 1	Fórmula de acuerdo con la invención 2	Fórmula de acuerdo con la invención 3
Polímero EVA 1	51,70	51,90	51,70	51,10	63,35	63,35
Terpolímero 1	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Terpolímero 2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ácido cítrico	17,50	17,50	21,00	21,00	17,50	17,50
NaHCO ₃	3,50	3,50	-	-	-	-
Talco	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25
Polímero EVA 2	8,75	8,75	8,75	8,75	-	-
Peróxido 1	-	0,20	-	-	-	-
Peróxido 2	1,00	0,60	1,00	1,00	1,00	1,00
Antioxidante	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Urea	-	-	-	0,60	0,60	-
N,N-dimetilurea	-	-	-	-	-	0,6
TOTAL	100	100	100	100	100	100
Expansión						
20 min, 160 °C	511	527	168	849	679	825
25 min, 175 °C	656	667	845	1174	921	947
40 min, 200 °C	962	990	801	1093	1025	957

(continuación)

Designación/grupo de la sustancia (nombres genéricos)	Fórmula comparativa 1	Fórmula comparativa 2	Fórmula comparativa 3	Fórmula de acuerdo con la invención 1	Fórmula de acuerdo con la invención 2	Fórmula de acuerdo con la invención 3
Estructura de espuma	Homogénea, fina	Homogénea, fina	Grietas en la superficie	Homogénea, fina	Homogénea, fina	Homogénea, fina
Absorción de agua 24 de inmersión; directamente después de la extracción en %						
20 min, 160 °C	6,0	4,8	3,4	4,5	4,8	4,3
25 min, 175 °C	4,5	4,0	10,5	4,3	3,6	4,7
Volumen de gas contenido teóricamente (% absoluto)	2520	2520	2520	2520	2100	2100
Rendimiento efectivo de gas a 175 °C (% relativo)	26	26	34	47	44	45

Componentes utilizados:

Polímero EVA 1	EVA, 16,5-19,5 % de contenido de VA, punto de fusión 82-90 °C, IMF 1,5-6 g/10 min (190 °C, 2,16 kg)	
Terpolímero 1	Terpolímero (GMA/EBA), terpolímero de etileno reactivo, 9 % en peso de metacrilato de glicidilo, 20 % en peso de acrilato de butilo, punto de fusión 72 °C, MFI 8 g/10 min (190 °C, 2,16 kg)	
Terpolímero 2	terpolímero de éster de etileno-ácido acrílico-metacrilato de glicidilo, contenido de acrilato de metilo 24 % en peso, contenido de metacrilato de glicidilo 8 % en peso, punto de fusión 65 °C, IMF 6 g/10 min (190 °C, 2,16 kg)	
Si está presente, como mezcla madre	Ácido cítrico	Tamaño de partícula 10-15 mm
	NaHCO ₃	Tamaño de partícula 10-15 mm
	Talco	Talco
	EVAPolymer2	EVA (17-19 % de VA, Punto de fusión 85-89 °C, MFI aprox. 1,5-4 g/10 min 190 °C, 2,16 kg)
Peróxido 1	di-(2- <i>terc.</i> -butil-peroxiisopropil)-benceno, 95 % de peróxido, 8,98 % de contenido de oxígeno activo, temperatura de vida media 1 h = 146 °C, t90 = 175 °C (reómetro t90 aproximadamente 12 min)	
Peróxido 2	2,5-dimetil-2,5-di-(<i>terc.</i> -butilperoxi)-hexano, 45 % de peróxido, polvo con tiza, 4,96% de contenido de oxígeno activo, temperatura de vida media 1 h = 147 °C, t90 = 175 °C (reómetro t90 aproximadamente 12 min)	
Antioxidante	éster glicólico de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'- <i>terc.</i> -butilfenil)-butanoico), peso molecular 794 g/mol, punto de fusión 167-171 °C	

- 5 Los ensayos de acuerdo con la invención muestran que por medio de la utilización de derivados de urea y ácido cítrico se pueden obtener espumas homogéneas y finas con una baja absorción de agua. Simultáneamente, pudieron mejorarse los resultados en cuanto al comportamiento de expansión y el rendimiento del gas.

Mediciones de TGA

En la siguiente tabla se muestran mediciones de TGA de las sustancias o mezclas puras:

	Temperatura de descomposición (°C)	Velocidad de descomposición
Ácido cítrico	170	Muy lenta
Ácido cítrico:urea (relación de masa 10: 0,18)	150	Rápida
Ácido cítrico:urea (relación de masa 10: 0,36)	145	Rápida
Ácido cítrico:urea (relación de masa 10: 0,70)	135	Rápida
Ácido cítrico:bicarbonato (relación de masa 5:1)	156	Lenta

5 Estos ensayos muestran que, por medio de la utilización de derivados de urea y ácido cítrico en comparación con el uso de ácido cítrico solo, se puede reducir significativamente la temperatura de descomposición (en los ensayos hasta 35 °C) y ya con cantidades comparativamente pequeñas muestra una reducción significativamente mayor de la temperatura de descomposición que cuando se utiliza carbonato de hidrógeno. Simultáneamente, la velocidad de descomposición se aumenta significativamente en comparación con ambas referencias.

10 Ejemplo de realización 4, en particular para aplicación manual

15 Al igual que los ejemplos de realización anteriores, para preparar la preparación térmicamente expandible 4 de acuerdo con la invención, los polímeros contenidos se procesaron a temperatura ambiente en una amasadora o, en caso necesario, calentándose a 150 °C con cargas para formar una pasta homogénea. Sucesivamente se añadieron después los componentes no reactivos adicionales, tales como cargas, negro de humo, estabilizadores y plastificantes, en caso de estar presentes, y se siguieron amasando hasta que la formulación es lisa. Por debajo de 70 °C se añadieron entonces todos los componentes reactivos tales como, por ejemplo, aceleradores, peróxidos, activadores y catalizadores, óxido de zinc, óxido de calcio y agentes impulsores, y se amasaron lentamente hasta que el adhesivo está mezclado homogéneamente. Para ello, se usaron 12,5 partes de un terpolímero de éster de etileno-ácido acrílico-metacrilato de glicidilo (contenido de acrilato de metilo 24 % en peso, contenido de metacrilato de glicidilo 8 % en peso, punto de fusión 60 °C, MFI 6 g/10 min (190 °C, 2,16 kg)), 3,2 partes de negro de humo, 8,3 partes de un caucho de butilo reticulado previamente, 45,5 partes de una resina de hidrocarburo C9/C10 aromática líquida a temperatura ambiente, 2,3 partes de óxido de zinc, 0,6 partes de urea, 16 partes de ácido cítrico, 3 partes de peróxido de dicumilo, 3 partes de TMPTMA, 0,3 partes de antioxidante y 5,3 partes de poliisobutileno.

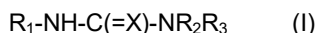
25 La composición térmicamente expandible obtenida era flexible, pegajosa y estable a temperatura ambiente. Además, esta composición es apropiada de manera excelente para una aplicación manual. Después de la formación de espuma a 175 °C durante 25 minutos, se obtiene una espuma homogénea y fina, que muestra una baja absorción de agua. La espuma obtenida presenta una adhesión particularmente buena sobre una amplia variedad de materiales.

REIVINDICACIONES

1. Composición térmicamente expandible, que contiene

- 5 a) al menos un polímero de reticulación peroxídica,
 b) al menos un peróxido y
 c) al menos un agente impulsor químico endotérmico,

10 caracterizadas por que el al menos un agente impulsor químico endotérmico comprende al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal seleccionado de ácidos di-, tri-, tetra- o policarboxílicos sólidos, orgánicos hidroxifuncionalizados o insaturados o sus sales y al menos un derivado de urea de fórmula (I)



15 representando X O o S, y representando R_1 , R_2 y R_3 independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, heteroalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o $-C(O)-R_4$, representando R_4 H, alquilo sustituido o no sustituido.

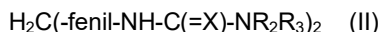
20 2. Composición térmicamente expandible según la reivindicación 1, caracterizada por que al menos un polímero de reticulación peroxídica a) se selecciona de copolímeros en bloque de estireno-butadieno, copolímeros en bloque de estireno-isopreno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros funcionalizados de etileno-acetato de vinilo, copolímeros funcionalizados de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-propileno-dieno, 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, en particular de copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros funcionalizados de etileno-acetato de vinilo.

25 3. Composición térmicamente expandible según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el al menos un ácido policarboxílico sólido, opcionalmente funcionalizado, o su sal se selecciona de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido fumárico, ácido maleico y sus sales, en particular ácido cítrico y sus sales.

30 4. Composición térmicamente expandible según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que en los derivados de urea de la fórmula (I)

- 35 (i) X representa O; y/o
 (ii) R_2 y R_3 se seleccionan de H y restos alquilo no sustituidos, en particular restos alquilo C_{1-4} , y/o
 (iii) R_1 se selecciona de H, restos alquilo no sustituidos, en particular restos alquilo C_{1-4} , restos arilo sustituidos o no sustituidos, en particular restos fenilo sustituidos o no sustituidos.

40 5. Composición térmicamente expandible según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el derivado de urea es un derivado de bis-urea de la fórmula (II)



45 donde X, R_2 y R_3 están definidos como anteriormente.

50 6. Composición térmicamente expandible según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el derivado de urea se selecciona de: urea, N,N-dimetilurea, N,N-dietilurea, N,N'-dimetilurea, N,N'-dietilurea, 4-clorofenil-N,N-dimetilurea, 4,4'-metilen-bis-(fenildimetilurea), 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea, isoforona bis(dimetilurea), 1,1-dimetil-3-fenilurea, 1,1-dimetil-3-(4-etoxifenil)urea, 1,1'-(4-fenileno)-bis-(3,3-dimetilurea), 1,1-dimetil-3-(2-hidroxifenil)urea y 1,1-dimetil-3(3-cloro-4-metilfenil)urea, en particular de urea, N,N-dimetilurea, N,N-dietilurea, N,N'-dimetilurea y N,N'-dietilurea.

55 7. Composición térmicamente expandible según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la composición contiene al menos una resina de pegajosidad, en particular al menos una resina de hidrocarburo aromática, alifática o cicloalifática, así como derivados modificados o hidrogenados de las mismas, en particular al menos una resina de hidrocarburo aromática.

60 8. cuerpos de moldeo caracterizado por que el cuerpo de moldeo presenta una composición térmicamente expandible según una de las reivindicaciones 1 a 7.

65 9. Procedimiento para estanqueizar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o arriostrar componentes, en particular componentes huecos, y para pegar componentes móviles usando una composición térmicamente expandible según una de las reivindicaciones 1 a 7 o un cuerpo de moldeo según la reivindicación 8.

10. Procedimiento según la reivindicación 9 para estanqueizar y llenar cavidades en componentes, para reforzar o

arriostar componentes, caracterizado por que un cuerpo de moldeo según la reivindicación 8 se introduce en un componente, en particular la cavidad de un componente, y a continuación se calienta a una temperatura por encima de 110 °C, de manera que la composición térmicamente expandible se expanda y estanqueice, llene, refuerce o arriestre el componente.

- 5
11. Uso de un cuerpo de moldeo según la reivindicación 8 para la estanqueidad acústica de cavidades en componentes y/o para la estanqueidad de cavidades en componentes frente a agua y/o humedad o para el refuerzo o arriestramiento de componentes, en particular componentes huecos.