



(10) 申请公布号 CN 117062860 A

(43) 申请公布日 2023.11.14

(21) 申请号 202280024822.6

(22) 申请日 2022.01.27

(30) 优先权数据

21153716.2 2021.01.27 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/051880 2022.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/162058 EN 2022.08.04

(71) 申请人 泽费罗斯股份有限公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 F·卡芬 B·贝希涅 E·贾纳丹

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 李茂家 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

权利要求书14页 说明书38页 附图2页

(54) 发明名称

低气味可热膨胀材料

(57) 摘要

本发明涉及通过可热膨胀组合物对元件、优选中空结构或空腔的结构增强、密封、阻尼或阻挡等的领域,该可热膨胀组合物包括(i)聚合物组分;(ii)偶氮二甲酰胺;和(iii)能够在高温下催化偶氮二甲酰胺的热分解的金属氧化物粉末,其中金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约200 μ m的粒径;其中偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0,优选至少约10,更优选至少约15,还更优选至少约16.50、优选约17,并且又更优选至少约20;优选至多约80;更优选至多约70,还更优选至多约60,又更优选至多约50,甚至更优选至多约40,最优选至多约30。该可热膨胀组合物导致在发泡过程中和之后的低气味形成和低氨排放。

1. 一种可热膨胀组合物,其包括

(i) 聚合物组分;优选包含下述或基本上由下述组成:(a) 环氧预聚物;或(b) 烯炔丙烯酸酯共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯共聚物、烯炔丙烯酸酯三元共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯炔乙酸乙烯酯共聚物、或其混合物;

(ii) 偶氮二甲酰胺;和

(iii) 能够在高温下催化偶氮二甲酰胺的热分解的金属氧化物粉末,其中所述金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约200 μm 的粒径;

其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0;优选至少约5.0且至多约80,更优选至少约5.0且至多约30,还更优选至少约16.50且至多约30,又更优选至少约17且至多约30。

2. 根据权利要求1所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约7.5,优选至少约10,更优选至少约12,还更优选至少约14,又更优选至少约15,甚至更优选至少约16,更优选至少约16.50,最优选至少约17,并且特别为至少约18。

3. 根据权利要求1所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约10,优选至少约11,更优选至少约12,还更优选至少约13,又更优选至少约14,甚至更优选至少约15,最优选至少约16,并且特别为至少约16.50、优选约17。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至多约80,优选至多约75,更优选至多约70,还更优选至多约65,又更优选至多约60,甚至更优选至多约55,最优选至多约50,并且特别为至多约45。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至多约44,优选至多约43,更优选至多约42,还更优选至多约41,又更优选至多约40,甚至更优选至多约39,最优选至多约38,并且特别为至多约37;优选至多约36,更优选至多约35,还更优选至多约34,又更优选至多约33,甚至更优选至多约32,最优选至多约31;特别优选至多约30。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比在约15 \pm 10、或20 \pm 15、或20 \pm 10、或25 \pm 20、或25 \pm 15、或25 \pm 10、或30 \pm 25、或30 \pm 20、或30 \pm 15、或30 \pm 10、或35 \pm 30、或35 \pm 25、或35 \pm 20、或35 \pm 15、或35 \pm 10、或40 \pm 35、或40 \pm 30、或40 \pm 25、或40 \pm 20、或40 \pm 15、或40 \pm 10、或45 \pm 40、或45 \pm 35、或45 \pm 30、或45 \pm 25、或45 \pm 20、或45 \pm 15、或45 \pm 10、或50 \pm 45、或50 \pm 40、或50 \pm 35、或50 \pm 30、或50 \pm 25、或50 \pm 20、或50 \pm 15、或50 \pm 10的范围内;优选在至少约5.0~至多约50的范围内,更优选在至少约5.0~至多约30的范围内,还更优选在至少约16.50、优选约17~至多约30的范围内。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约100 μm 、优选至多约50 μm 、更优选至多约25 μm 、还更优选至多约10 μm 、并且又更优选至多约5 μm 的粒径。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述金属氧化物粉末的重量含量为至少约0.03wt%,优选至少约0.04wt%,更优选至少约0.05wt%,还更优选至少约0.06wt%,又更优选至少约0.07wt%,甚至更优选至少约0.08wt%,最优选至少约

0.09wt%，并且特别为至少约0.1wt%；在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物粉末的重量含量为至多约1.0wt%，优选至多约0.8wt%，更优选至多约0.6wt%，还更优选至多约0.5wt%，又更优选至多约0.4wt%，甚至更优选至多约0.3wt%，最优选至多约0.2wt%，并且特别为至多约0.1wt%；在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%，优选至多约0.45wt%，更优选至多约0.40wt%，还更优选至多约0.35wt%，又更优选至多约0.30wt%，甚至更优选至多约0.25wt%，最优选至多约0.20wt%，并且特别为至多约0.15wt%，相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物粉末的重量含量在约0.15±0.1wt%、或0.25±0.2wt%、或0.25±0.1wt%、或0.35±0.3wt%、或0.35±0.2wt%、或0.35±0.1wt%、或0.45±0.4wt%、或0.45±0.3wt%、或0.45±0.2wt%、或0.45±0.1wt%、或0.55±0.5wt%、或0.55±0.4wt%、或0.55±0.3wt%、或0.55±0.2wt%、或0.55±0.1wt%、或0.65±0.6wt%、或0.65±0.5wt%、或0.65±0.4wt%、或0.65±0.3wt%、或0.65±0.2wt%、或0.65±0.1wt%、或0.75±0.7wt%、或0.75±0.5wt%、或0.75±0.4wt%、或0.75±0.3wt%、或0.75±0.2wt%、或0.75±0.1wt%的范围内；在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物粉末为结晶的或部分结晶的。

13. 根据权利要求1至11中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物粉末为无定形的。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物选自氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物粉末为氧化锌。

16. 根据权利要求15所述的可热膨胀组合物，其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化锌的重量比为至少约7.5，优选至少约10，更优选至少约12，还更优选至少约14，又更优选至少约15，甚至更优选至少约16，最优选至少约17，并且特别为至少约18。

17. 根据权利要求15或16所述的可热膨胀组合物，其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化锌的重量比为至多约80，优选至多约75，更优选至多约70，还更优选至多约65，又更优选至多约60，甚至更优选至多约55，最优选至多约50，并且特别为至多约45。

18. 根据权利要求15至17中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化锌的重量比在约10±5.0、或15±10、或15±5.0、或20±15、或20±10、或20±5.0、或25±20、或25±15、或25±10、或25±5.0、或30±25、或30±20、或30±15、或30±10、或30±5.0、或35±30、或35±25、或35±20、或35±15、或35±10、或35±5.0、或40±35、或40±30、或40±25、或40±20、或40±15、或40±10、或40±5.0的范围内。

19. 根据权利要求15至18中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约100μm、优选至多约50μm、更优选

至多约25 μm 、还更优选至多约10 μm 、又更优选至多约5 μm 、并且甚至更优选至多约2 μm 的粒径。

20. 根据权利要求1至14中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述金属氧化物粉末为氧化镁。

21. 根据权利要求20所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化镁的重量比为至少约6.0,优选至少约7.0,更优选至少约8.0,还更优选至少约9.0,又更优选至少约10,甚至更优选至少约12,最优选至少约15,并且特别为至少约18。

22. 根据权利要求20或21所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化镁的重量比为至多约80,优选至多约75,更优选至多约70,还更优选至多约65,又更优选至多约60,甚至更优选至多约55,最优选至多约50,并且特别为至多约45。

23. 根据权利要求20至22中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化镁的重量比在约 5 ± 2.5 、或 7.5 ± 5 、或 7.5 ± 2.5 、或 10 ± 7.5 、或 10 ± 5.0 、或 10 ± 2.5 、或 15 ± 10 、或 15 ± 7.5 、或 15 ± 5.0 、或 15 ± 2.5 、或 20 ± 15 、或 20 ± 10 、或 20 ± 5.0 、或 25 ± 20 、或 25 ± 15 、或 25 ± 10 、或 25 ± 5.0 、或 30 ± 25 、或 30 ± 20 、或 30 ± 15 、或 30 ± 10 、或 30 ± 5.0 、或 35 ± 30 、或 35 ± 25 、或 35 ± 20 、或 35 ± 15 、或 35 ± 10 、或 35 ± 5.0 、或 40 ± 35 、或 40 ± 30 、或 40 ± 25 、或 40 ± 20 、或 40 ± 15 、或 40 ± 10 、或 40 ± 5.0 的范围内。

24. 根据权利要求20至23中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约100 μm 、优选至多约50 μm 、更优选至多约25 μm 、还更优选至多约15 μm 的粒径。

25. 根据权利要求1至14中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述金属氧化物粉末为氧化钙。

26. 根据权利要求25所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化钙的重量比为至少约7.5,优选至少约10,更优选至少约12,还更优选至少约14,又更优选至少约15,甚至更优选至少约16,最优选至少约17,并且特别为至少约18。

27. 根据权利要求25或26所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化钙的重量比为至多约80,优选至多约75,更优选至多约70,还更优选至多约65,又更优选至多约60,甚至更优选至多约55,最优选至多约50,并且特别为至多约45。

28. 根据权利要求25至27中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺与所述氧化钙的重量比在约 10 ± 5.0 、或 15 ± 10 、或 15 ± 5.0 、或 20 ± 15 、或 20 ± 10 、或 20 ± 5.0 、或 25 ± 20 、或 25 ± 15 、或 25 ± 10 、或 25 ± 5.0 、或 30 ± 25 、或 30 ± 20 、或 30 ± 15 、或 30 ± 10 、或 30 ± 5.0 、或 35 ± 30 、或 35 ± 25 、或 35 ± 20 、或 35 ± 15 、或 35 ± 10 、或 35 ± 5.0 、或 40 ± 35 、或 40 ± 30 、或 40 ± 25 、或 40 ± 20 、或 40 ± 15 、或 40 ± 10 、或 40 ± 5.0 的范围内。

29. 根据权利要求25至28中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约100 μm 、优选至多约50 μm 、更优选至多约40 μm 的粒径。

30. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺的重量含量为至少约0.5wt%,优选至少约1.0wt%,更优选至少约1.5wt%,还更优选至少约2.0wt%,又更优选至少约2.5wt%,甚至更优选至少约3.0wt%,最优选至少约3.5wt%,并且特别为至少约4.0wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

31. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺的重量含量为至多约16wt%,优选至多约15wt%,更优选至多约14wt%,还更优选至多约13wt%,又更优选至多约12wt%,甚至更优选至多约11wt%,最优选至多约10wt%,并且特别为至多约9.0wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

32. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述偶氮二甲酰胺的重量含量在约 $3.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $4.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $4.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $5.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $5.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $5.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 6.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 7.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 6.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 8.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 7.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 6.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 的范围内;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

33. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包含下述或基本上由下述组成:可固化聚合物、非可固化聚合物、交联聚合物、非交联聚合物、或其任何混合物。

34. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包含可固化聚合物、或基本上由可固化聚合物组成。

35. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量为至少约36wt%,优选至少约38wt%,更优选至少约40wt%,还更优选至少约42wt%,又更优选至少约44wt%,甚至更优选至少约46wt%,最优选至少约48wt%,并且特别为至少约50wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

36. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量为至多约74wt%,优选至多约72wt%,更优选至多约70wt%,还更优选至多约68wt%,又更优选至多约66wt%,甚至更优选至多约64wt%,最优选至多约62wt%,并且特别为至多约60wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

37. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量在约 $30 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $35 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $35 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $40 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $40 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $40 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 35\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $60 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $60 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $60 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $60 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $60 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $65 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $65 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $65 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $65 \pm 10\text{wt}\%$ 的范围内;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

38. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述可热膨胀组合物包括至少一种填料。

39. 根据权利要求38所述的可热膨胀组合物,其中所述填料选自碳酸盐、碳酸钙、长石、云母、石英、二氧化硅、硅藻土、蛭石、叶蜡石、锌蒙脱石、皂石、绿脱石、蒙脱土、玻璃、粘土(优选选自高岭石、伊利石、绿泥石、蒙皂石或海泡石族,它们可以被煅烧)、滑石、氯化铵、二甲基氯化铵、二甲基苄基氯化铵、二氧化钛、颜料、着色剂、玻璃珠或玻璃泡、玻璃、碳纤维或陶瓷纤维、尼龙芳族聚酰胺纤维或聚酰胺纤维、及其混合物。

40. 根据权利要求38或39所述的可热膨胀组合物,其中所述填料的重量含量为至少约6.0wt%,优选至少约7.0wt%,更优选至少约8.0wt%,还更优选至少约9.0wt%,又更优选至少约10wt%,甚至更优选至少约11wt%,最优选至少约12wt%,并且特别为至少约13wt%;在各情况下均相对于所述组合物的总重量。

41. 根据权利要求38至40中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述填料的重量含量为至多约80wt%,优选至多约75wt%,更优选至多约70wt%,还更优选至多约65wt%,又更优选至多约60wt%,甚至更优选至多约55wt%,最优选至多约50wt%,并且特别为至多约45wt%;在各情况下均相对于所述组合物的总重量。

42. 根据权利要求38至41中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述填料的重量含量在约 $16 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $21 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $21 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $26 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $26 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $26 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $31 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $31 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $31 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $31 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $36 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $41 \pm 5.0\text{wt}\%$ 的范围内;在各情况下均相对于所述组合物的总重量。

43. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其为单组分体系。

44. 根据权利要求1至42中任一项所述的可热膨胀组合物,其为双组分体系。

45. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出至少约160vol%、优选至少约200vol%、更优选至少约240vol%、还更优选至少约280vol%、又更优选至少约320vol%、甚至更优选至少约360vol%、最优选至少约400vol%、并且特别为至少约440vol%的体积膨胀;在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

46. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出至多约2750vol%、优选至多约2700vol%、更优选至多约2650vol%、还更优选至多约2600vol%、又更优选至多约2550vol%、甚至更优选至多约2500vol%、最优选至多约2450vol%、并且特别为至多约2400vol%的体积膨胀;在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

47. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出在约 $100 \pm 50\text{vol}\%$ 、或 $200 \pm 100\text{vol}\%$ 、或 $400 \pm 200\text{vol}\%$ 、或约 $600 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $800 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $800 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 1000\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 1200\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 1000\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 200\text{vol}\%$ 的范围内的体积膨胀;在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

48. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其在根据VDA 270确定气味特性时释放至多约80ppm氨,优选至多约50ppm氨,还更优选至多约40ppm氨,又更优选至多约30ppm氨,甚至更优选至多约20ppm氨。

49. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包括可固化聚合物,并且其中所述可固化聚合物的固化不涉及过氧化物。

50. 根据权利要求49所述的可热膨胀组合物,其不包含过氧化物,优选不包含任何聚合引发剂。

51. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包含环氧预聚物、或基本上由环氧预聚物组成。

52. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包含一种以上的固体环氧预聚物与一种以上的液体环氧预聚物的混合物、或基本上由一种以上的固体环氧预聚物与一种以上的液体环氧预聚物的混合物组成。

53. 根据权利要求51或52所述的可热膨胀组合物,其中所述环氧预聚物为双酚的二缩水甘油醚。

54. 根据权利要求51至53中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量为至少约26wt%,优选至少约28wt%,更优选至少约30wt%,还更优选至少约32wt%,又更优选至少约34wt%,甚至更优选至少约36wt%,最优选至少约38wt%,并且特别为至少约40wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

55. 根据权利要求51至54中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量为至多约74wt%,优选至多约72wt%,更优选至多约70wt%,还更优选至多约68wt%,又更优选至多约66wt%,甚至更优选至多约64wt%,最优选至多约62wt%,并且特别为至多约60wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

56. 根据权利要求51至55中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量在约 $25 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $30 \pm 15\text{wt}\%$ 、 $30 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $35 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $35 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $35 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $40 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $40 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $40 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $40 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $45 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 35\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $50 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 35\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $55 \pm 10\text{wt}\%$ 的范围内;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

57. 根据权利要求51至56中任一项所述的可热膨胀组合物,其包括用于环氧预聚物的固化剂。

58. 根据权利要求57所述的可热膨胀组合物,其中所述用于环氧预聚物的固化剂选自双氰胺、脂肪族胺或芳香族胺或它们各自的加合物、酰胺基胺、聚酰胺、脂环族胺、酸酐、多羧酸聚酯、异氰酸酯、酚系树脂(优选选自苯酚或甲酚酚醛清漆树脂、酚萘烯的共聚物、聚乙烯基苯酚、或双酚-A甲醛共聚物、双羟基苯基烷烃)、改性和未改性的多胺或聚酰胺(优选选自三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、四亚乙基五胺和氰基胍)组成的组;优选为双氰胺。

59. 根据权利要求57或58所述的可热膨胀组合物,其中所述用于环氧预聚物组分的固化剂的重量含量为至少约0.1wt%,优选至少约0.2wt%,更优选至少约0.4wt%,还更优选至少约0.6wt%,又更优选至少约0.8wt%,甚至更优选至少约1.0wt%,最优选至少约1.2wt%,并且特别为至少约1.4wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

60. 根据权利要求57至59中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述用于环氧预聚物组分的固化剂的重量含量为至多约6.0wt%,优选至多约5.5wt%,更优选至多约5.0wt%,还更优选至多约4.5wt%,又更优选至多约4.0wt%,甚至更优选至多约3.5wt%,最优选至多约3.0wt%,并且特别为至多约2.5wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总

重量。

61. 根据权利要求57至60中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述用于环氧预聚物组分的固化剂的重量含量在约 $0.8 \pm 0.2\text{wt}\%$ 、或 $1.0 \pm 0.4\text{wt}\%$ 、或 $1.2 \pm 0.6\text{wt}\%$ 、或 $1.4 \pm 0.8\text{wt}\%$ 、或 $1.6 \pm 1.0\text{wt}\%$ 、或 $1.8 \pm 1.2\text{wt}\%$ 、或 $2.0 \pm 1.4\text{wt}\%$ 、或 $2.2 \pm 1.6\text{wt}\%$ 的范围内;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

62. 根据权利要求51至61中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出至少约160vol%、优选至少约200vol%、更优选至少约240vol%、还更优选至少约280vol%、又更优选至少约320vol%、甚至更优选至少约360vol%、最优选至少约400vol%、并且特别为至少约440vol%的体积膨胀;在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

63. 根据权利要求51至62中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出至多约1240vol%、优选至多约1190vol%、更优选至多约1140vol%、还更优选至多约1090vol%、又更优选至多约1040vol%、甚至更优选至多约990vol%、最优选至多约940vol%、并且特别为至多约890vol%的体积膨胀;在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

64. 根据权利要求51至63中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出在约 $100 \pm 50\text{vol}\%$ 、或 $200 \pm 100\text{vol}\%$ 、或 $400 \pm 200\text{vol}\%$ 、或约 $600 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $800 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $800 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 1000\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 1200\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 1000\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 200\text{vol}\%$ 的范围内的体积膨胀;在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

65. 根据权利要求51至64中任一项所述的可热膨胀组合物,其中在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量,所述可热膨胀组合物包括

(i) 20~50wt%、优选25~45wt%的聚合物组分,所述聚合物组分包含下述或基本上由下述组成:环氧预聚物;优选双酚的二缩水甘油醚;优选一种以上的固体环氧预聚物与一种以上的液体环氧预聚物的混合物;

(ii) 0.5~10wt%、优选1.0~5.0wt%的偶氮二甲酰胺;

(iii) 0.01~2.0wt%、优选0.03~1.0wt%、更优选0.03~0.15wt%的金属氧化物粉末;所述金属氧化物粉末优选选自氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物;更优选为氧化锌;

(iv) 0.1~5.0wt%、优选0.6~3.5wt%的用于环氧预聚物的固化剂;所述固化剂优选选自自由双氰胺、脂肪族胺或芳香族胺或它们各自的加合物、酰胺基胺、聚酰胺、脂环族胺、酸酐、多羧酸聚酯、异氰酸酯、酚系树脂、改性或未改性的多胺或聚酰胺组成的组;更优选为双氰胺;

(v) 任选地,21~61wt%、优选31~51wt%的至少一种填料;所述填料优选选自碳酸盐、碳酸钙、长石、云母、石英、二氧化硅、硅藻土、蛭石、叶蜡石、锌蒙脱石、皂石、绿脱石、蒙脱土、玻璃、粘土、滑石、氯化铵、二甲基氯化铵、二甲基苄基氯化铵、二氧化钛、颜料、着色剂、

玻璃珠或玻璃泡、玻璃、碳纤维或陶瓷纤维、尼龙芳族聚酰胺纤维或聚酰胺纤维、及其混合物;和

(vi) 任选地, 4.0~30wt%的冲击改性剂; 优选为聚合物/弹性体加合物; 更优选为羧基封端的丁二烯丙烯腈橡胶(CTBN)-环氧加合物;

其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0且至多约80; 优选至少约5.0且至多约70; 更优选至少约5.0且至多约30; 还更优选至少约16.50、优选至少约17且至多约30。

66. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物, 其中所述聚合物组分包括可固化聚合物, 并且其中所述可固化聚合物的固化涉及一种以上的聚合引发剂, 优选过氧化物, 并且其中所述可热膨胀组合物包含一种以上的聚合引发剂, 优选一种以上的过氧化物。

67. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物, 其包括选自4,4-叔丁基过氧戊酸正丁酯(4,4-二叔丁基过氧戊酸正丁酯)、过氧化二苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二枯基、双(叔丁基过氧异丙基)苯、和1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷的聚合引发剂。

68. 根据权利要求66或67所述的可热膨胀组合物, 其中所述聚合引发剂的重量含量为至少约0.4wt%, 优选至少约0.6wt%, 更优选至少约0.8wt%, 还更优选至少约1.0wt%, 又更优选至少约1.2wt%, 甚至更优选至少约1.4wt%, 最优选至少约1.6wt%, 并且特别为至少约1.7wt%; 在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

69. 根据权利要求66至68中任一项所述的可热膨胀组合物, 其中所述聚合引发剂的重量含量为至多约6.0wt%, 优选至多约5.5wt%, 更优选至多约5.0wt%, 还更优选至多约4.5wt%, 又更优选至多约4.0wt%, 甚至更优选至多约3.5wt%, 最优选至多约3.0wt%、或至多约2.75wt%, 并且特别为至多约2.5wt%; 在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

70. 根据权利要求66至69中任一项所述的可热膨胀组合物, 其中所述聚合引发剂的重量含量在约 1.2 ± 0.6 wt%、或 1.4 ± 0.8 wt%、或 1.6 ± 1.0 wt%、或 1.8 ± 1.2 wt%、或 2.0 ± 1.4 wt%、或 2.2 ± 1.6 wt%的范围内; 或者在约 1.2 ± 0.6 wt%、或 1.4 ± 0.8 wt%、或 1.6 ± 1.0 wt%、或 1.8 ± 1.0 wt%、或 2.0 ± 0.8 wt%、或 2.2 ± 0.6 wt%的范围内; 在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

71. 根据权利要求66至70中任一项所述的可热膨胀组合物, 其中所述偶氮二甲酰胺与所述聚合引发剂的摩尔比为至少约16.0, 优选至少约17.0, 更优选至少约18.0, 还更优选至少约20.0, 又更优选至少约22.0, 甚至更优选至少约24.0, 最优选至少约27.0, 并且特别为大于约30.0或至少30.5; 更优选至少约31.0, 还更优选至少约31.5, 又更优选至少约32.0。

72. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物, 其中所述聚合物组分包含下述或基本上由下述组成: 聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物。

73. 根据权利要求72所述的可热膨胀组合物, 其中所述聚合物组分包含下述或基本上由下述组成: 一种以上的烯烃乙酸乙烯酯共聚物与一种以上的烯烃丙烯酸酯共聚物和/或

烯烴甲基丙烯酸酯共聚物、任选地与一种以上的烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共聚物一起的混合物。

74. 根据权利要求72或73所述的可热膨胀组合物,其中所述烯烴乙酸乙烯酯共聚物彼此独立地选自乙烯乙酸乙烯酯共聚物(E/VA),其可以任选地用马来酸酐(MAH)接枝,即E/VA/MAH。

75. 根据权利要求72至74中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物彼此独立地选自烯烴丙烯酸烷基酯共聚物和烯烴甲基丙烯酸烷基酯共聚物;优选其中丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯中的烷基分别选自甲基、乙基、丙基和丁基。

76. 根据权利要求75所述的可热膨胀组合物,其中所述烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物彼此独立地选自烯烴丙烯酸甲酯共聚物(E/MA)、烯烴丙烯酸乙酯共聚物(E/EA)、烯烴丙烯酸丙酯共聚物(E/PA)、烯烴丙烯酸丁酯共聚物(E/BA)、烯烴甲基丙烯酸甲酯共聚物(E/MMA)、烯烴甲基丙烯酸乙酯共聚物(E/EMA)、烯烴甲基丙烯酸丙酯共聚物(E/PMA)、和烯烴甲基丙烯酸丁酯共聚物(E/BMA);优选烯烴丙烯酸甲酯共聚物(E/MA)或烯烴丙烯酸丁酯共聚物(E/BA);而在各情况下,丙烯酸酯含量和/或甲基丙烯酸酯含量优选在约20~35%的范围内。

77. 根据权利要求75或76所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包括一种以上的烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物,并且其中所述一种以上的烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物的含量为至少约12wt%,优选至少约15wt%,更优选至少约18wt%,还更优选至少约21wt%,又更优选至少约24wt%,甚至更优选至少约27wt%,最优选至少约30wt%,并且特别为至少约33wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量,并且在各情况下以所述一种以上的烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物的总含量为基准。

78. 根据权利要求72至77中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共聚物为烯烴和丙烯酸烷基酯、或烯烴和甲基丙烯酸烷基酯,在各情况下与丙烯酸缩水甘油酯(GA)或甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的三元共聚物;优选其中丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯中的烷基分别选自甲基、乙基、丙基和丁基。

79. 根据权利要求78所述的可热膨胀组合物,其中所述烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共聚物选自由下述组成的组:烯烴丙烯酸甲酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MA/GA)、烯烴丙烯酸乙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EA/GA)、烯烴丙烯酸丙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PA/GA)、烯烴丙烯酸丁酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BA/GA)、烯烴甲基丙烯酸甲酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MMA/GA)、烯烴甲基丙烯酸乙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EMA/GA)、烯烴甲基丙烯酸丙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PMA/GA)、烯烴甲基丙烯酸丁酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BMA/GA)、烯烴丙烯酸甲酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MA/GMA)、烯烴丙烯酸乙酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EA/GMA)、烯烴丙烯酸丙酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PA/GMA)、烯烴丙烯酸丁酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BA/GMA)、烯烴甲基丙烯酸甲酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MMA/GMA)、烯烴甲基丙烯酸乙酯

甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EMA/GMA)、乙烯甲基丙烯酸丙酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PMA/GMA)、乙烯甲基丙烯酸丁酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BMA/GMA);优选乙烯丙烯酸甲酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MA/GMA)或乙烯丙烯酸丁酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BA/GMA);而在各情况下,丙烯酸酯含量和/或甲基丙烯酸酯含量优选在约20~约35%的范围内。

80.根据权利要求72至79中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量为至少约30wt%,优选至少约34wt%,更优选至少约38wt%,还更优选至少约42wt%,又更优选至少约46wt%,甚至更优选至少约50wt%,最优选至少约54wt%,并且特别为至少约58wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

81.根据权利要求72至80中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量为至多约84wt%,优选至多约82wt%,更优选至多约80wt%,还更优选至多约78wt%,又更优选至多约76wt%,甚至更优选至多约74wt%,最优选至多约72wt%,并且特别为至多约70wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

82.根据权利要求72至81中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分的重量含量在约30±10wt%、或35±15wt%、或35±10wt%、或40±20wt%、或40±15wt%、或40±10wt%、或45±25wt%、或45±20wt%、或45±15wt%、或45±10wt%、或50±30wt%、或50±25wt%、或50±20wt%、或50±15wt%、或50±10wt%、或55±35wt%、或55±30wt%、或55±25wt%、或55±20wt%、或55±15wt%、或55±10wt%、或60±40wt%、或60±35wt%、或60±30wt%、或60±25wt%、或60±20wt%、或60±15wt%、或60±10wt%的范围内;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

83.根据权利要求72至82中任一项所述的可热膨胀组合物,其包括用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂。

84.根据权利要求83所述的可热膨胀组合物,其中用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂选自

(i)多官能团丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;优选二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丙烯酸辛/癸酯、或1,6-己二醇二丙烯酸酯;和

(ii)含烯丙基的氰尿酸酯和异氰尿酸酯;优选氰尿酸三烯丙酯或异氰尿酸三烯丙酯。

85.根据权利要求83或84所述的可热膨胀组合物,其中用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂的重量含量为至少约0.15wt%,优选至少约0.20wt%,更优选至少约0.25wt%,还更优选至少约0.30wt%,又更优选至少约0.35wt%,甚至更优选至少约0.40wt%,最优选至少约0.45wt%,并且特别为至少约0.50wt%;在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

86.根据权利要求83至85中任一项所述的可热膨胀组合物,其中用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸

酸酯三元共聚物、烯炔乙酸乙烯酯共聚物、烯炔弹性体或其混合物的固化剂的重量含量为至多约1.3wt%，优选至多约1.2wt%，更优选至多约1.1wt%，还更优选至多约1.0wt%，又更优选至多约0.9wt%，甚至更优选至多约0.8wt%，最优选至多约0.7wt%，并且特别为至多约0.6wt%；在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

87. 根据权利要求83至86中任一项所述的可热膨胀组合物，其中用于聚烯炔、烯炔丙烯酸酯共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯共聚物、烯炔丙烯酸酯三元共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯炔乙酸乙烯酯共聚物、烯炔弹性体或其混合物的固化剂的重量含量在约 $0.1 \pm 0.05\text{wt}\%$ 、或 $0.2 \pm 0.1\text{wt}\%$ 、 $0.3 \pm 0.15\text{wt}\%$ 、或 $0.4 \pm 0.2\text{wt}\%$ 、或 $0.5 \pm 0.25\text{wt}\%$ 、或 $0.6 \pm 0.3\text{wt}\%$ 的范围内；在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量。

88. 根据权利要求73至87中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出至少约650vol%、优选至少约700vol%、更优选至少约750vol%、还更优选至少约800vol%、又更优选至少约850vol%、甚至更优选至少约900vol%、最优选至少约950vol%、并且特别为至少约1000vol%的体积膨胀；在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

89. 根据权利要求73至88中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出至多约2750vol%，优选至多约2700vol%，更优选至多约2650vol%，还更优选至多约2600vol%，又更优选至多约2550vol%，甚至更优选至多约2500vol%，最优选至多约2450vol%，并且特别为至多约2400vol%的体积膨胀；在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

90. 根据权利要求73至89中任一项所述的可热膨胀组合物，其中所述可热膨胀组合物在 190°C 下表现出在约 $100 \pm 50\text{vol}\%$ 、或 $200 \pm 100\text{vol}\%$ 、或 $400 \pm 200\text{vol}\%$ 、或约 $600 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $800 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $800 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1000 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1200 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 1000\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1400 \pm 200\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 1200\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 1000\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 800\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 600\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 400\text{vol}\%$ 、或 $1600 \pm 200\text{vol}\%$ 的范围内的体积膨胀；在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

91. 根据权利要求73至90中任一项所述的可热膨胀组合物，其中在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量，所述可热膨胀组合物包括

(i) 35~85wt%、优选40~80wt%的聚合物组分，所述聚合物组分包含下述或基本上由下述组成：聚烯炔、烯炔丙烯酸酯共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯共聚物、烯炔丙烯酸酯三元共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯炔乙酸乙烯酯共聚物、烯炔弹性体或其混合物；优选一种以上的烯炔乙酸乙烯酯共聚物与一种以上的烯炔丙烯酸酯共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯共聚物、任选地与一种以上的烯炔丙烯酸酯三元共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯三元共聚物一起的混合物；更优选一种以上的乙烯乙酸乙烯酯共聚物与一种以上的乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、任选地与一种以上的乙烯丙烯酸烷基酯三元共聚物一起的混合物；

(ii) 2.0~16wt%、优选4.0~13wt%的偶氮二甲酰胺；

(iii) 0.01~2.0wt%、优选0.03~1.0wt%、更优选0.03~0.50wt%的金属氧化物粉

末;所述金属氧化物粉末优选选自氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物;更优选为氧化锌;

(iv) 0.15~1.3wt%、优选0.25~1.0wt%的用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂;所述固化剂优选选自多官能团丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯以及含烯丙基的氰尿酸酯和异氰尿酸酯;

(v) 0.4~4.5wt%、优选0.8~3.5wt%的自由基引发剂;所述自由基引发剂优选为过氧化物;更优选选自4,4双叔丁基过氧戊酸正丁酯、过氧化二苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二枯基、双(叔丁基过氧异丙基)苯、和1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷;

(vi) 任选地,11~31wt%、优选11~21wt%的至少一种填料;所述填料优选选自碳酸盐、碳酸钙、长石、云母、石英、二氧化硅、硅藻土、蛭石、叶蜡石、锌蒙脱石、皂石、绿脱石、蒙脱土、玻璃、粘土、滑石、氯化铵、二甲基氯化铵、二甲基苄基氯化铵、二氧化钛、颜料、着色剂、玻璃珠或泡、玻璃、碳或陶瓷纤维、尼龙芳族聚酰胺或聚酰胺纤维、及其混合物;

(vii) 任选地,2.0~20wt%、优选5.0~15wt%的至少一种增粘剂;所述增粘剂优选为烃系增粘剂;更优选为芳香族改性的C5或C5:C9烃增粘树脂或脂肪族树脂;

其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0且至多约80;优选至少约5.0且至多约30;更优选至少约16.50、优选约17且至多约30。

92. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包括丙烯酸酯预聚物或单体、或基本上由丙烯酸酯预聚物或单体组成。

93. 根据权利要求92所述的可热膨胀组合物,其中所述丙烯酸酯单体或丙烯酸酯预聚物源自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、或其混合物,任选地与一种以上的可自由基聚合的单体组合。

94. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包括氨基甲酸酯预聚物、或基本上由氨基甲酸酯预聚物组成。

95. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其中所述聚合物组分包括弹性体、或基本上由弹性体组成。

96. 根据权利要求95所述的可热膨胀组合物,其中所述弹性体选自由以下组成的组:天然橡胶、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、异戊二烯-丁二烯共聚物、氯丁橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、丙烯酸系弹性体、丙烯腈丁二烯橡胶、氢化丁二烯丙烯腈橡胶、聚氯乙烯、海帕伦、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物和三元共聚物、二异氰酸酯连接的缩合弹性体、硅橡胶、聚硅氧烷、聚酯橡胶、聚硫弹性体、溴化丁基橡胶、氟橡胶、聚乙烯、及其组合。

97. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,其不包含过氧化物,优选根本不包含聚合引发剂,或者当其包含聚合引发剂时,优选为过氧化物,

(i) 所述聚合引发剂、优选过氧化物的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约

1.0wt%，相对于所述可热膨胀组合物的总重量；和/或

(ii) 偶氮二甲酰胺与所述聚合引发剂、优选过氧化物的总重量的摩尔比大于约30.0，优选至少约30.5，更优选至少约31.0，还更优选至少约31.5，又更优选至少约32.0。

98. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中偶氮二甲酰胺重量含量减去金属氧化物粉末重量含量的差值与聚合引发剂重量含量、优选过氧化物重量含量的比，即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] - [\text{金属氧化物粉末wt\%}]) / [\text{聚合引发剂wt\%、优选过氧化物wt\%}]$ ，所有百分比相对于所述组合物的总重量，为至少约1.85，优选至少约2.00，更优选至少约2.25，还更优选至少约2.40，又更优选至少约2.75，甚至更优选至少约3.00，最优选至少约4.00，并且特别为至少约4.25。

99. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中偶氮二甲酰胺重量含量减去金属氧化物粉末重量含量的差值与聚合引发剂重量含量、优选过氧化物重量含量的比，即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] - [\text{金属氧化物粉末wt\%}]) / [\text{聚合引发剂wt\%、优选过氧化物wt\%}]$ ，所有百分比相对于所述组合物的总重量，为至多约8.00，优选至多约7.75，更优选至多约7.50，还更优选至多约7.25，又更优选至多约7.00，甚至更优选至多约6.75，最优选至多约6.50，并且特别为至多约6.25。

100. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中偶氮二甲酰胺重量含量减去金属氧化物粉末重量含量的差值与聚合引发剂重量含量、优选过氧化物重量含量的比，即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] - [\text{金属氧化物粉末wt\%}]) / [\text{聚合引发剂wt\%、优选过氧化物wt\%}]$ ，所有百分比相对于所述组合物的总重量，在约 2.00 ± 0.50 、或 2.50 ± 1.00 、或 2.50 ± 0.50 、或 3.00 ± 1.50 、或 3.00 ± 1.00 、或 3.00 ± 0.50 、或 3.50 ± 2.00 、或 3.50 ± 1.50 、或 3.50 ± 1.00 、或 3.50 ± 0.50 、或 4.00 ± 2.50 、或 4.00 ± 2.00 、或 4.00 ± 1.50 、或 4.00 ± 1.00 、或 4.00 ± 0.50 、或 4.50 ± 3.00 、或 4.50 ± 2.50 、或 4.50 ± 2.00 、或 4.50 ± 1.50 、或 4.50 ± 1.00 、或 4.50 ± 0.50 、或 5.00 ± 3.50 、或 5.00 ± 3.00 、或 5.00 ± 2.50 、或 5.00 ± 2.00 、或 5.00 ± 1.50 、或 5.00 ± 1.00 、或 5.00 ± 0.50 的范围内。

101. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中偶氮二甲酰胺重量含量与聚合引发剂重量含量、优选过氧化物重量含量的比减去金属氧化物粉末重量含量的差值，即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] / [\text{聚合引发剂wt\%、优选过氧化物wt\%}]) - [\text{金属氧化物粉末wt\%}]$ ，所有百分比相对于所述组合物的总重量，为至少约1.75，优选至少约2.00，更优选至少约2.20，还更优选至少约2.40，又更优选至少约2.80，甚至更优选至少约3.20，最优选至少约3.60，并且特别为至少约4.00。

102. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中偶氮二甲酰胺重量含量与聚合引发剂重量含量、优选过氧化物重量含量的比减去金属氧化物粉末重量含量的差值，即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] / [\text{聚合引发剂wt\%、优选过氧化物wt\%}]) - [\text{金属氧化物粉末wt\%}]$ ，所有百分比相对于所述组合物的总重量，为至多约8.00，优选至多约7.75，更优选至多约7.50，还更优选至多约7.25，又更优选至多约7.00，甚至更优选至多约6.75，最优选至多约6.50，并且特别为至多约6.25。

103. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物，其中偶氮二甲酰胺重量含量与聚合引发剂重量含量、优选过氧化物重量含量的比减去金属氧化物粉末重量含量的差值，即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] / [\text{聚合引发剂wt\%、优选过氧化物wt\%}]) - [\text{金属氧化物粉末}$

wt%],所有百分比相对于所述组合物的总重量,在约 2.00 ± 0.50 、或 2.50 ± 1.00 、或 2.50 ± 0.50 、或 3.00 ± 1.50 、或 3.00 ± 1.00 、或 3.00 ± 0.50 、或 3.50 ± 2.00 、或 3.50 ± 1.50 、或 3.50 ± 1.00 、或 3.50 ± 0.50 、或 4.00 ± 2.50 、或 4.00 ± 2.00 、或 4.00 ± 1.50 、或 4.00 ± 1.00 、或 4.00 ± 0.50 、或 4.50 ± 3.00 、或 4.50 ± 2.50 、或 4.50 ± 2.00 、或 4.50 ± 1.50 、或 4.50 ± 1.00 、或 4.50 ± 0.50 、或 5.00 ± 3.50 、或 5.00 ± 3.00 、或 5.00 ± 2.50 、或 5.00 ± 2.00 、或 5.00 ± 1.50 、或 5.00 ± 1.00 、或 5.00 ± 0.50 的范围内。

104. 根据前述权利要求中任一项所述的可热膨胀组合物,

-其中所述金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,相对于所述可热膨胀组合物的总重量;

-其中偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约16.50、优选约17并且优选至多约30;并且

-其中所述可热膨胀组合物不包含过氧化物,优选根本不包含聚合引发剂,或当其包含聚合引发剂时,优选为过氧化物,

(i) 所述聚合引发剂、优选过氧化物的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%,相对于所述可热膨胀组合物的总重量;和/或

(ii) 偶氮二甲酰胺与所述聚合引发剂、优选过氧化物的总重量的摩尔比大于约30.0,优选至少约30.5,更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

105. 一种根据权利要求1至104中任一项所述的可热膨胀组合物的体积膨胀方法,所述方法包括将所述可热膨胀组合物加热至膨胀活化温度的步骤。

106. 一种根据权利要求1至104中任一项所述的可热膨胀组合物的固化方法,所述方法包括将所述可热膨胀组合物加热至固化活化温度的步骤。

107. 一种制品,其包括根据权利要求1至104中任一项所述的可热膨胀组合物,将所述可热膨胀组合物加热至其膨胀活化温度和/或固化活化温度,随后冷却至室温。

低气味可热膨胀材料

[0001] 要求于2021年1月27日提交的欧洲专利申请No.21153716.2的优先权。

[0002] 本发明涉及通过可热膨胀组合物对元件、优选中空结构或空腔的结构增强、密封、阻尼或阻挡等的领域,该可热膨胀组合物包括(i)聚合物组分;(ii)偶氮二甲酰胺;和(iii)能够在高温下催化偶氮二甲酰胺的热分解的金属氧化物粉末,其中所述金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约200 μm 的粒径;其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0,优选至少约10,更优选至少约15,还更优选至少约16.50,优选约17,并且又更优选至少约20;优选至多约80;更优选至多约70,还更优选至多约60,又更优选至多约50,甚至更优选至多约40,最优选至多约30。该可热膨胀组合物导致在发泡过程中和之后的低气味形成和低氨排放。

[0003] 汽车行业、飞机行业、建筑行业 and 建造行业等的许多产品包含例如用于减轻重量的中空结构。通常期望通过密封构件、挡板元件或其它增强元件来密封或填充这样的中空结构,例如以最小化噪声和振动,以避免烟雾、灰尘、水和湿气等进入中空结构,或者以提供机械增强,同时保持有利的低重量。密封构件、挡板元件或其它增强元件通常包括热塑性材料,该热塑性材料能够在通过热或任何其它合适的刺激活化时发泡。因此,热塑性材料以两种状态存在,可发泡和发泡的。通常,可发泡热塑性材料在发泡后变成热固性材料。在初始可发泡状态下,材料通常在室温下是稳定的。在加热到其活化温度时,由于活化的发泡过程,材料经历体积膨胀,从而产生材料的最终发泡状态。当在将材料放入中空结构后使发泡过程活化时,材料膨胀并且最终填充和密封中空结构并粘附到其内壁。

[0004] 通常的做法是在制造过程期间将密封构件、挡板元件或其它增强元件插入到中空结构中,而不会过早地使发泡过程活化。然后,中空结构的内壁仍然可接近例如电泳涂装液体(electro-coating liquid)。之后,在热处理步骤期间,可膨胀的热塑性材料膨胀以如预期的那样填充和密封中空结构。体积膨胀2500%以上是可能的。

[0005] 为了能够进行发泡过程,材料含有发泡剂(blowing agent,foaming agent)。在高温或其它活化条件下,发泡剂分解并且释放气体。这通常伴随着热塑性聚合物的固化,该热塑性聚合物被设计为在这种高温下进行固化。一种非常常用的发泡剂是偶氮二甲酰胺(ADCA)。

[0006] ADCA满足对发泡剂的大多数要求,例如分解温度、气体释放水平、气体组成、分散容易性、储存稳定性和成本。此外,该ADCA在与明火接触时是自熄的,并且不支持聚合物的燃烧。分解过程复杂。热分解分两个阶段进行。在第一阶段,分解产物是一氧化碳、尿素和氮气。在第二阶段,形成气态氨以及异氰酸。

[0007] 已知可以通过分解引发剂如锌盐和钙盐降低ADCA分解温度。在科学文献中已经讨论了各种可能的反应机理。例如,已经提出ADCA与钙盐或锌盐的相互作用产生充当热分解引发剂的偶氮二甲酸的对应盐。同样提出了酸-碱相互作用,其中活化添加剂的金属充当路易斯酸(电子对受体),而ADCA充当路易斯碱(电子对供体)。根据另一种假设,具有填充的前外d电子轨道(pre-outer d-electron orbital)的金属可以形成包含ADCA分子作为配体的 π -络合物。 π -络合物的形成导致偶氮基团的氮原子和碳之间的电子密度降低,从而促进-C-

N=键的断裂。

[0008] 使用偶氮二甲酰胺作为发泡剂的可热膨胀组合物会具有在暴露于较高温度时释放氮而形成气味的缺点。因此,期望获得一种含有偶氮二甲酰胺作为发泡剂的可热膨胀组合物,其不受这些限制并且导致在发泡过程中和之后的低气味形成和低氮排放。

[0009] US 4 263 165涉及一种包含偶氮二甲酰胺、氧化锌和苯硫酚磺酸衍生物的发泡剂组合。

[0010] US 4 655 962和US 4 692 475涉及一种发泡剂组合物,其包括:(i)偶氮二甲酰胺;(ii)氧化锌和/或碳酸锌;以及(iii)选自由C1-C6有机酸的锌盐和C1-C6有机羧酰胺中的至少一种。该发泡剂组合物可以以有效量用于含有可发泡聚合物的制剂中,以在暴露于热时产生有效的气体膨胀的聚合物组合物。

[0011] US2003 0050352公开了包括发泡剂性能增强剂的发泡聚合物体系,以确保发泡剂的发泡率足以实现所需的泡沫特性并且改善对发泡剂性能的控制。该体系包括在发泡聚合物的制造中偶氮型化合物与有机酸的金属盐的组合。

[0012] US2003 0087976涉及交联的聚合物泡沫组合物及其制备方法。该组合物使用交联的聚烯烃共聚物。基本上为直链的聚烯烃包括与至少一种 α -不饱和C3至C20烯烃共聚单体和任选的至少一种C3至C20多烯聚合的乙烯,并且在未交联的情况下,表现出树脂密度在约0.86g/cm至约0.96g/cm的范围内,熔融指数在约0.5dg/min至约100dg/min范围内,分子量分布在约1.5至约3.5范围内,并且组成分布宽度指数大于约45%。

[0013] US2004 0147642涉及一种可用于形成增强体的组合物,所述组合物包括:约20至30重量%的SBS嵌段共聚物;约5至20重量%的聚苯乙烯;约0.5至5重量%的橡胶;以及约30至45重量%的环氧树脂。该组合物可以包括约0.1至5重量%的发泡剂和至多约5重量%的用于降低组合物的发泡温度的化合物。所述发泡剂可以包括偶氮二甲酰胺并且所述用于降低发泡温度的化合物可以包括氧化锌。

[0014] US2004 0197545公开了通过将聚合物组合物和多个微球熔融混合而制备的聚合物泡沫制品。

[0015] US2010 0087558涉及一种填充泡沫组合物,其含有聚合物、平均粒径为10 μ m以下的偶氮二甲酰胺、和锌化合物。

[0016] US2010 0099784涉及一种热塑性弹性体发泡材料,其包括:5至35重量%范围内的氢化苯乙烯/共轭二烯共聚物;3至30重量%范围内的乙酸酯共聚物和丙烯酸酯共聚物中的至少一种;20至60重量%范围内的无定形聚烯烃;和10至40重量%范围内的增塑剂。该材料可以包括发泡剂和发泡促进剂。发泡剂可以在1.0至10重量份的范围内,并且包括偶氮二甲酰胺。发泡促进剂可以包括0.5至6重量份范围内的氧化锌。

[0017] US2016 0009885涉及一种高填充高回弹软质发泡聚乙烯材料,其包括以下质量份的原料成分:15-20份的聚乙烯、5-20份的弹性体、60-80份的改性碳酸钙、1-10份的化学发泡剂、0.5-1.5份的交联剂和1-5份的物理发泡剂。优选地,化学发泡剂通过以重量比为1:(1-1.5):(0.15-2)将偶氮二甲酰胺、氧化锌和硬脂酸锌混合来制备。

[0018] US2017 002164涉及一种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,并且涉及采用这种类型的成型体的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)、以及用于接合可移动部件的方法。

[0019] US2019 0276624涉及一种可热膨胀组合物,其包含 (a) 至少一种环氧官能的聚合物EP, (b) 任选地至少一种热塑性聚合物P, (c) 至少一种化学发泡剂B, (d) 任选地至少一种活化剂A,其中所述环氧官能的聚合物EP在膨胀之前以基于总的组合物计30至75wt%之间的量存在于组合物中,并且所述环氧官能的聚合物EP包含至少300mmol环氧基团/每kg聚合物EP,并且其中所述化学发泡剂B在热分解时能够形成至少一种具有至少两个氨基的反应产物并且所述化学发泡剂B在膨胀之前以基于总的组合物计5至30wt%之间的量存在于组合物中。发泡剂B可以包含偶氮二甲酰胺。活化剂A可以包含氧化锌和/或烷基化脲。

[0020] EP 1 794 222涉及一种可发泡组合物,其包含至少约50wt%的乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,所述共聚物具有较宽的化学成分分布(CCD),并且具有熔融指数为约7至约30;约2至约40wt%的具有羧酸或羧酸酐官能度的聚烯烃;约1至约10wt%的一种以上的发泡剂;和约1至约5wt%的一种以上的交联剂。

[0021] WO 2013 017536涉及一种可热膨胀制剂,其包含 (a) 至少一种过氧化物可交联的聚合物、(b) 至少一种低分子量的多官能丙烯酸酯、(c) 至少一种过氧化物和 (d) 至少两种不同的化学推进剂,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质量比为至少1:3。

[0022] WO 2019 108721涉及使用两种传统发泡剂和可发泡微球的可发泡丙烯酸类材料。

[0023] WO 2019 134842公开了一种可热膨胀组合物,其包含至少一种可通过过氧化物交联的聚合物P,和至少一种丙烯酸酯,和至少一种过氧化物,偶氮二甲酰胺和锌化合物。据信可热膨胀组合物导致在发泡过程中和之后的低气味形成和低氨排放。氨的释放没有被量化,并且气味形成可能具有除氨之外的来源。

[0024] CN 104 277 319涉及一种EVA(乙烯-乙酸乙烯酯)发泡材料异味的消除方法。该发泡体系包括以重量份计的以下核心组分:70-100份的EVA、1-20份的发泡剂、0.5-10份的发泡交联剂、1-25份的异味消除剂、0.5-5份的氧化锌及0.5-5份的硬脂酸。所述发泡剂为偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、二亚硝基五亚甲基四胺、4,4'-氧代双苯磺酰肼中的一种或几种。所述异味消除剂为三聚磷酸铝、三聚磷酸二氢铝、磷酸二氢铝、磷酸一氢铝、磷酸铝中的一种或几种。该方法消除了发泡过程中产生的异味,得到EVA发泡制品。

[0025] CN 110 746 709公开了一种汽车用空腔填充发泡橡胶材料及制备方法,属于发泡橡胶材料技术领域。组合物由以下重量份的原料制备:100份的丁基橡胶、70-80份的乙丙橡胶、80-100份的乙稀-丙烯酸酯共聚物、1-5份的硬脂酸、1-5份的抗氧剂1010、90-120份的重质碳酸钙、90-100份的萜烯树脂、80-120份的石油树脂、90-150份的聚异丁烯、5-20份的偶氮二甲酰胺、1-5份的双氰胺、1'-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1-5份的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、5-10份的氧化锌和0.1-0.5份的碳黑。

[0026] 本发明的一个目的是提供包含偶氮二甲酰胺的可热膨胀组合物,其导致在发泡过程中和之后的低气味形成和低氨排放。

[0027] 该目的已经通过本专利权利要求的主题实现。

[0028] 已经令人惊讶地发现,通过适当调节偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比,可以显著减少游离氨的形成,从而抑制异味的形成。

[0029] 进一步,已经令人惊讶地发现,通过提供均匀分布在组合物中的细粉末形式的催化剂,可以有效地减少游离氨的形成。

[0030] 又进一步,已经令人惊讶地发现,在能够根据不同反应机理进行固化反应的多种聚合物的存在下,可以有效地减少游离氨的形成。特别地,令人惊讶地发现,氨形成的减少不依赖于自由基聚合引发剂的存在与否。例如,本发明的有利效果也可以在包含反应性环氧预聚物的组合物中观察到,该组合物不需要任何自由基聚合引发剂来进行固化。

[0031] 此外,已经令人惊讶地发现,偶氮二甲酰胺与催化剂粉末的重量比的效果仅在金属氧化物中观察到,而其它金属盐如硬脂酸锌或棕榈酸锌似乎没有表现出相应的效果。

[0032] 此外,已经令人惊讶地发现,体积膨胀温度(即ADCA分解温度)的激发可以通过相对少量的催化剂粉末来调节。纯的偶氮二甲酰胺通常在200°C左右反应。改性的偶氮二甲酰胺通常具有165至195°C的分解温度,这是通过加速反应或在更低温度下反应的添加剂实现的。根据本发明的催化剂粉末是这种添加剂。现已令人惊讶地发现,为了降低(纯)偶氮二甲酰胺的体积膨胀温度的激发,相对少量的金属氧化物粉末是足够的。

[0033] 虽然已发现增加ADCA:金属氧化物粉末的重量比有利地将释放的氨量降低到低于检测限(空气中的人类嗅觉阈值浓度为约50ppm),但已进一步发现当所述比例超过某一限值时,作为发泡剂的ADCA的性能劣化。金属氧化物粉末作为发泡催化剂的一个重要效果是降低了ADCA的活化温度。已经发现,当所述比例超过某一限值时,当组合物经受过在烘箱中经历的温度时,ADCA性能不令人满意,所述烘箱用于烘烤通常施加到汽车的金属框架上的防腐蚀涂层,有时称为“电泳涂装(e-coat)”工艺。因此,需要在一方面抑制氨释放和另一方面作为发泡剂的满意性能之间确定平衡。已经令人惊讶地发现,在ADCA:金属氧化物粉末的重量比在约5.0~30、优选约16.50、优选约17~30的范围内实现优异的平衡。

[0034] 本发明的第一方面涉及一种可热膨胀组合物,其包括(i)聚合物组分;

[0035] 优选其中所述聚合物组分包括可固化聚合物;更优选其中

[0036] (A)所述可固化聚合物的固化不涉及过氧化物,并且所述可热膨胀组合物不包含过氧化物,优选不包含任何聚合引发剂;或

[0037] (B)所述可固化聚合物的固化涉及过氧化物,并且所述可热膨胀组合物包含一种以上的过氧化物;优选其中

[0038] (a)偶氮二甲酰胺与所述一种以上的过氧化物的总含量的摩尔比大于约30.0,优选至少约30.5,更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0039] (b)所述一种以上的过氧化物的总含量为至多约4.50wt%,更优选至多约4.00wt%,还更优选至多约3.50wt%,又更优选至多3.00wt%,甚至更优选至多2.75wt%,最优选至多约2.50wt%,并且特别为至多约2.25wt%,在各情况下均相对于所述可热膨胀组合物的总重量;和/或

[0040] (c)偶氮二甲酰胺重量含量减去金属氧化物粉末重量含量的差值与过氧化物重量含量的比(即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] - [\text{金属氧化物粉末wt\%}]) / [\text{过氧化物wt\%}]$),所有百分比相对于所述组合物的总重量)为至少约1.85,优选至少约2.00,更优选至少约2.25,还更优选至少约2.50,又更优选至少约2.75,甚至更优选至少约3.00,最优选至少约4.00,并且特别为至少约4.25;和/或

[0041] (d)偶氮二甲酰胺重量含量与过氧化物重量含量的比减去金属氧化物粉末重量含量的差值(即 $([\text{偶氮二甲酰胺wt\%}] / [\text{过氧化物wt\%}]) - [\text{金属氧化物粉末wt\%}]$),所有百分比相对于所述组合物的总重量)为至少约1.75,优选至少约2.00,更优选至少约2.20,还更

优选至少约2.40,又更优选至少约2.80,甚至更优选至少约3.20,最优选至少约3.60,并且特别为至少约4.00;

[0042] (ii) 偶氮二甲酰胺;和

[0043] (iii) 能够在高温下催化偶氮二甲酰胺的热分解的金属氧化物粉末,其中金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约200 μm 的粒径;

[0044] 优选其中所述金属氧化物选自氧化锌、氧化镁、氧化钙及其混合物;更优选氧化锌;并且优选其中金属氧化物粉末的含量为至多约0.50wt%,相对于所述可热膨胀组合物的总重量;

[0045] 其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0,

[0046] 优选至少约10,更优选至少约15,还更优选至少约16.50,优选约17,并且又更优选至少约20;

[0047] 优选至多约80;更优选至多约70,还更优选至多约60,又更优选至多约50,甚至更优选至多约40,最优选至多约30。

[0048] 优选地,可热膨胀组合物包括(i) 聚合物组分,其包括下述或由下述组成:

[0049] (a) 环氧预聚物;或

[0050] (b) 烯炔丙烯酸酯共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯共聚物、烯炔丙烯酸酯三元共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯炔乙酸乙烯酯共聚物、或其混合物;

[0051] (ii) 偶氮二甲酰胺;和

[0052] (iii) 能够在高温下催化偶氮二甲酰胺的热分解的金属氧化物粉末,其中金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约200 μm 的粒径;

[0053] 其中所述偶氮二甲酰胺与所述金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0,优选至少约10,更优选至少约15,还更优选至少约16.50,优选约17;并且至多约80;优选至多约70,更优选至多约60,还更优选至多约50,甚至更优选至多约40,最优选至多约30。

[0054] 根据本发明的可热膨胀组合物为体积可膨胀组合物。当将组合物加热至高于室温的膨胀活化温度时,它经历体积膨胀,因为偶氮二甲酰胺分解并因此释放出含氨的气体。释放的气体可以包括除氨以外的气体,例如,一氧化碳、氮气或异氰酸。

[0055] 典型地,在体积膨胀之前,根据本发明的可热膨胀组合物是在室温(23 $^{\circ}\text{C}$)下稳定的热塑性材料。热塑性材料可以通常在升高的中间温度(例如在80至120 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内)下再成形,并且用于通过各种聚合物加工技术(例如注塑成型、压缩成型、压延、挤出和伸长(protrusion)等)制造部件。例如,热塑性材料可以在这种升高的中间温度下施加到基材上,然后冷却到室温。

[0056] 典型地,在升高的更高温度(例如高于120 $^{\circ}\text{C}$)下的体积膨胀后,根据本发明的可热膨胀组合物变成热固性材料。膨胀的热固性材料在加热时不会再次熔融,但通常在升高的非常高的温度下分解,并且在冷却时不会重整。因此,在加热到引起体积膨胀的升高的更高温度之后,根据本发明的组合物通常经历从热塑性材料到热固性材料的转变。该转变典型地基于当将组合物加热到引起体积膨胀的升高的更高温度时还发生的固化(即交联)反应。因此,根据本发明的可热膨胀组合物优选为可热膨胀、可热固化的组合物。然而,当将根据本发明的可热膨胀组合物只是加热到既不引起体积膨胀也不引起固化的中间温度时,它是热塑性的,并且可以被成形或成型,并且任选地可以被再次冷却到室温,从而仍然是可热膨

胀的、可热固化的组合物。

[0057] 引起体积膨胀的升高的更高温度可以与引起固化(交联)的升高的更高温度相区别。然而,为了捕获在偶氮二甲酰胺活化时释放的气泡,体积膨胀和固化优选至少部分地同时发生,从而制造热固性泡沫。通过选择合适量的合适的固化剂和固化催化剂(固化促进剂),可以相对于引起体积膨胀的升高的更高温度适当地调节引起固化(交联)的升高的更高温度。

[0058] 根据本发明的可热膨胀组合物优选是可固化的、更优选是可热固化的组合物,即体积可膨胀且可固化的组合物。优选地,当将可固化组合物加热到固化活化温度(其可以与膨胀活化温度相同或不同)时,其不仅经历体积膨胀,而且还另外经历固化(交联)。优选地,固化是热活化的,即优选组合物已经包含在加热时自主固化必需的所有成分,即除了热以外的外部诱导物(例如光化辐射)是不必要的。聚合物的固化可以通过各种不同的机理进行,这些机理也可以同时发生,例如作为自由基反应、作为硫磺硫化、作为缩聚反应、作为加聚反应,或通过任何其它适合于固化的机理进行。

[0059] 在优选的实施方案中,偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为

[0060] -至少约7.5,优选至少约10,更优选至少约12,还更优选至少约14,又更优选至少约15,甚至更优选至少约16或至少约16.50,最优选至少约17,并且特别为至少约18、或至少约19、或至少约20;

[0061] -至多约80,优选至多约75,更优选至多约70,还更优选至多约65,又更优选至多约60,甚至更优选至多约55,最优选至多约50,并且特别为至多约45;在优选的实施方案中,至多约44,优选至多约43,更优选至多约42,还更优选至多约41,又更优选至多约40,甚至更优选至多约39,最优选至多约38,并且特别为至多约37;在优选的实施方案中,至多约36,更优选至多约35,还更优选至多约34,又更优选至多约33,甚至更优选至多约32,最优选至多约31;特别优选至多约30;和/或

[0062] -在约 15 ± 10 、或 20 ± 15 、或 20 ± 10 、或 25 ± 20 、或 25 ± 15 、或 25 ± 10 、或 30 ± 25 、或 30 ± 20 、或 30 ± 15 、或 30 ± 10 、或 35 ± 30 、或 35 ± 25 、或 35 ± 20 、或 35 ± 15 、或 35 ± 10 、或 40 ± 35 、或 40 ± 30 、或 40 ± 25 、或 40 ± 20 、或 40 ± 15 、或 40 ± 10 、或 45 ± 40 、或 45 ± 35 、或 45 ± 30 、或 45 ± 25 、或 45 ± 20 、或 45 ± 15 、或 45 ± 10 、或 50 ± 45 、或 50 ± 40 、或 50 ± 35 、或 50 ± 30 、或 50 ± 25 、或 50 ± 20 、或 50 ± 15 、或 50 ± 10 的范围内;优选在至少约5.0~至多约50的范围内,更优选在至少约5.0~至多约30的范围内,还更优选在至少约16.50、优选约17~至多约30的范围内。

[0063] 在优选的实施方案中,偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末、优选氧化锌的重量比在约16.50、优选约17~32.50,优选约16.50、优选约17~32.00的范围内;更优选约16.50、优选约17~30。

[0064] 在其它优选的实施方案中,偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末、优选氧化锌的重量比在约32.50~83.50的范围内。

[0065] 根据本发明的可热膨胀组合物包括金属氧化物的粉末。金属氧化物是本领域技术人员已知的。粉末通常是由许多非常细的颗粒组成的干燥的大量(bulk)固体,当摇动或倾斜时,这些颗粒可以自由流动。优选地,金属氧化物粉末均匀地分布在可热膨胀组合物中,从而催化偶氮二甲酰胺的热分解。示例性的金属氧化物粉末以商品名INNOVOX SG出售,可

从Birch Chemicals购得,或者以商品名Extra R出售。

[0066] 在优选的实施方案中,金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有至多约100 μ m、优选至多约50 μ m、更优选至多约25 μ m、还更优选至多约10 μ m、并且又更优选至多约5 μ m的粒径;所述粒径通过筛分分析确定,优选根据ASTM B214-16。

[0067] 在优选的实施方案中,金属氧化物粉末的重量含量为

[0068] -至少约0.03wt%,优选至少约0.04wt%,更优选至少约0.05wt%,还更优选至少约0.06wt%,又更优选至少约0.07wt%,甚至更优选至少约0.08wt%,最优选至少约0.09wt%,并且特别为至少约0.1wt%;

[0069] -至多约1.0wt%,优选至多约0.8wt%,更优选至多约0.6wt%,还更优选至多约0.5wt%,又更优选至多约0.4wt%,甚至更优选至多约0.3wt%,最优选至多约0.2wt%,并且特别为至多约0.1wt%;和/或

[0070] -在约0.15 \pm 0.1wt%、或0.25 \pm 0.2wt%、或0.25 \pm 0.1wt%、或0.35 \pm 0.3wt%、或0.35 \pm 0.2wt%、或0.35 \pm 0.1wt%、或0.45 \pm 0.4wt%、或0.45 \pm 0.3wt%、或0.45 \pm 0.2wt%、或0.45 \pm 0.1wt%、或0.55 \pm 0.5wt%、或0.55 \pm 0.4wt%、或0.55 \pm 0.3wt%、或0.55 \pm 0.2wt%、或0.55 \pm 0.1wt%、或0.65 \pm 0.6wt%、或0.65 \pm 0.5wt%、或0.65 \pm 0.4wt%、或0.65 \pm 0.3wt%、或0.65 \pm 0.2wt%、或0.65 \pm 0.1wt%、或0.75 \pm 0.7wt%、或0.75 \pm 0.5wt%、或0.75 \pm 0.4wt%、或0.75 \pm 0.3wt%、或0.75 \pm 0.2wt%、或0.75 \pm 0.1wt%的范围内;

[0071] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0072] 在优选的实施方案中,金属氧化物粉末为结晶的、无定形的或部分结晶的。

[0073] 在优选的实施方案中,金属氧化物选自氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物。

[0074] 在优选的实施方案中,金属氧化物粉末为氧化锌,并且其中偶氮二甲酰胺与氧化锌的重量比为

[0075] -至少约7.5,优选至少约10,更优选至少约12,还更优选至少约14,又更优选至少约15,甚至更优选至少约16,最优选至少约17,并且特别为至少约18;

[0076] -至多约80,优选至多约75,更优选至多约70,还更优选至多约65,又更优选至多约60,甚至更优选至多约55,最优选至多约50,并且特别为至多约45;和/或

[0077] -在约10 \pm 5.0、或15 \pm 10、或15 \pm 5.0、或20 \pm 15、或20 \pm 10、或20 \pm 5.0、或25 \pm 20、或25 \pm 15、或25 \pm 10、或25 \pm 5.0、或30 \pm 25、或30 \pm 20、或30 \pm 15、或30 \pm 10、或30 \pm 5.0、或35 \pm 30、或35 \pm 25、或35 \pm 20、或35 \pm 15、或35 \pm 10、或35 \pm 5.0、或40 \pm 35、或40 \pm 30、或40 \pm 25、或40 \pm 20、或40 \pm 15、或40 \pm 10、或40 \pm 5.0的范围内。

[0078] 优选地,金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约100 μ m、优选至多约50 μ m、更优选至多约25 μ m、还更优选至多约10 μ m、又更优选至多约5 μ m、并且甚至更优选至多约2 μ m的粒径。

[0079] 在优选的实施方案中,金属氧化物粉末为氧化镁,并且其中偶氮二甲酰胺与氧化镁的重量比为

[0080] -至少约6.0,优选至少约7.0,更优选至少约8.0,还更优选至少约9.0,又更优选至少约10,甚至更优选至少约12,最优选至少约15,并且特别为至少约18;

[0081] -至多约80,优选至多约75,更优选至多约70,还更优选至多约65,又更优选至多约60,甚至更优选至多约55,最优选至多约50,并且特别为至多约45;和/或

[0082] -在约 5 ± 2.5 、或 7.5 ± 5 、或 7.5 ± 2.5 、或 10 ± 7.5 、或 10 ± 5.0 、或 10 ± 2.5 、或 15 ± 10 、或 15 ± 7.5 、或 15 ± 5.0 、或 15 ± 2.5 、或 20 ± 15 、或 20 ± 10 、或 20 ± 5.0 、或 25 ± 20 、或 25 ± 15 、或 25 ± 10 、或 25 ± 5.0 、或 30 ± 25 、或 30 ± 20 、或 30 ± 15 、或 30 ± 10 、或 30 ± 5.0 、或 35 ± 30 、或 35 ± 25 、或 35 ± 20 、或 35 ± 15 、或 35 ± 10 、或 35 ± 5.0 、或 40 ± 35 、或 40 ± 30 、或 40 ± 25 、或 40 ± 20 、或 40 ± 15 、或 40 ± 10 、或 40 ± 5.0 的范围内。

[0083] 优选地,金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约 $100\mu\text{m}$ 、优选至多约 $50\mu\text{m}$ 、更优选至多约 $25\mu\text{m}$ 、还更优选至多约 $15\mu\text{m}$ 的粒径。

[0084] 在优选的实施方案中,金属氧化物粉末为氧化钙,并且其中偶氮二甲酰胺与氧化钙的重量比为

[0085] -至少约7.5,优选至少约10,更优选至少约12,还更优选至少约14,又更优选至少约15,甚至更优选至少约16,最优选至少约17,并且特别为至少约18;

[0086] -至多约80,优选至多约75,更优选至多约70,还更优选至多约65,又更优选至多约60,甚至更优选至多约55,最优选至多约50,并且特别为至多约45;

[0087] -在约 10 ± 5.0 、或 15 ± 10 、或 15 ± 5.0 、或 20 ± 15 、或 20 ± 10 、或 20 ± 5.0 、或 25 ± 20 、或 25 ± 15 、或 25 ± 10 、或 25 ± 5.0 、或 30 ± 25 、或 30 ± 20 、或 30 ± 15 、或 30 ± 10 、或 30 ± 5.0 、或 35 ± 30 、或 35 ± 25 、或 35 ± 20 、或 35 ± 15 、或 35 ± 10 、或 35 ± 5.0 、或 40 ± 35 、或 40 ± 30 、或 40 ± 25 、或 40 ± 20 、或 40 ± 15 、或 40 ± 10 、或 40 ± 5.0 的范围内。

[0088] 优选地,金属氧化物粉末内的至少约90wt%的颗粒具有通过筛分分析确定的至多约 $100\mu\text{m}$ 、优选至多约 $50\mu\text{m}$ 、更优选至多约 $40\mu\text{m}$ 的粒径。

[0089] 在优选的实施方案中,偶氮二甲酰胺的重量含量为

[0090] -至少约0.5wt%,优选至少约1.0wt%,更优选至少约1.5wt%,还更优选至少约2.0wt%,又更优选至少约2.5wt%,甚至更优选至少约3.0wt%,最优选至少约3.5wt%,并且特别为至少约4.0wt%;

[0091] -至多约16wt%,优选至多约15wt%,更优选至多约14wt%,还更优选至多约13wt%,又更优选至多约12wt%,甚至更优选至多约11wt%,最优选至多约10wt%,并且特别为至多约9.0wt%;和/或

[0092] -在约 $3.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $4.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $4.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $5.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $5.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $5.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $6.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 6.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $7.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 7.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 6.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $8.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 8.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 7.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 6.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 4.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 3.0\text{wt}\%$ 、或 $9.0 \pm 2.0\text{wt}\%$ 的范围内;

[0093] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0094] 根据本发明的可热膨胀组合物包括含有至少一种聚合物的聚合物组分。出于说明的目的,“聚合物组分”是指包含一种以上的聚合物的聚合物材料。术语“聚合物组分”与表述“一种以上的聚合物”同义。由于根据本发明的可热膨胀组合物可以包括多于一种的聚合物,所以除非另有明确说明,包含在根据本发明的可热膨胀组合物中的所有聚合物通常被

称为“聚合物组分”。因此,除非另有明确说明,涉及“聚合物组分”的所有量和百分比是指包含在根据本发明的可热膨胀组合物中的所有聚合物的总量。然而,当除了聚合物组分外还提及聚合物成分如聚合物固化剂或聚合物填料时,所述聚合物成分的量与形成“聚合物组分”的聚合物的量是分开的。

[0095] 聚合物由大分子(<https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04735>),即高的相对分子质量的分子构成,其结构基本上包括多个实际上或概念上衍生自低的相对分子质量的分子的重复单元。聚合物也可以是已经反应成中间分子质量状态(聚合物前体或预聚物)的单体的体系。因此,术语“聚合物组分”还涵盖任何中间分子质量状态的预聚物,其例如通常旨在例如通过用合适的固化剂固化(交联)来反应成更高分子质量的聚合物。聚合物可以进一步衍生自多于一种的单体,从而构建由至少两种类型的构成单元(也可以是结构单元、二聚物和三聚物等)组成的共聚物。

[0096] 优选地,根据本发明的聚合物组分包括聚合物共混物,即不同聚合物的混合物,这些不同聚合物优选在分子量、熔融流动指数和/或化学性质(例如共聚单体单元的相对含量或单体单元的化学性质)上彼此不同。在存在两种以上的聚合物的情况下,所有重量和百分比均指代聚合物组分中所含的所有聚合物的总重量。

[0097] 在根据本发明的可热膨胀组合物的体积膨胀之前,聚合物组分包括下述或基本上由下述组成:可固化聚合物、非可固化聚合物、交联聚合物、非交联聚合物、或其任何混合物。可固化聚合物(可交联聚合物)通常能够通过反应性基团进一步聚合为固化的高分子量状态。非可固化聚合物通常不能通过将大分子交联而进一步聚合。交联聚合物通常是已经至少部分交联的,并且可以是或可以不是另外可固化的。非交联聚合物的大分子通常没有预先进一步交联,并且可以是可固化的或不可固化的。因此,根据本发明,可固化聚合物可以是已经交联或未交联的。

[0098] 在优选的实施方案中,在根据本发明的可热膨胀组合物的体积膨胀之前,聚合物组分包括可进一步固化的任意的交联聚合物、或基本上由可进一步固化的任意的交联聚合物组成,即该聚合物组分为可固化聚合物组分。在该实施方案中,在加热至膨胀活化温度时,组合物优选不仅经历体积膨胀,而且还经历另外的固化,即大分子进一步交联。可固化聚合物组分的固化可以通过各种不同的机理进行,这些机理也可以同时发生,例如作为自由基反应、作为硫磺硫化、作为缩聚反应、作为加聚反应,或通过任何其它适合于固化的机理进行。

[0099] 在另一个优选的实施方案中,在根据本发明的可热膨胀组合物的体积膨胀之前,聚合物组分包括不可进一步固化的任意的交联聚合物、或基本上由不可进一步固化的任意的交联聚合物组成。在该实施方案中,当将组合物加热到膨胀活化温度并且经历体积膨胀时,其不是固化的,即大分子没有进一步交联。

[0100] 优选地,聚合物组分为可固化的,即优选通过涉及可固化聚合物和固化剂之间的反应的交联而能够固化。优选地,这种交联是热诱导的,即优选地,可热膨胀组合物已经包含在加热时自主固化必需的所有成分,使得除了热以外的外部诱导物(例如光化辐射)是不必要的。

[0101] 合适的聚合物、优选合适的可固化聚合物是本领域技术人员已知的,并且可以取决于根据本发明的可热膨胀组合物的预期用途,即结构粘合剂、结构泡沫、降噪泡沫、空腔

填料和密封剂等而变化。

[0102] 合适的聚合物包括但不限于环氧预聚物、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯)、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚(环氧乙烷)、聚(乙烯亚胺)、聚酯、聚氨酯、聚硅氧烷、聚醚、聚磷腈、聚酰胺、聚酰亚胺、聚异丁烯、聚丙烯腈、聚(氯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙酸乙烯酯)、烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物、烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烴乙酸乙烯酯共聚物、聚(偏二氯乙烯)、聚四氟乙烯、聚异戊二烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、它们的混合物和/或共聚物。

[0103] 在特别优选的实施方案中,聚合物组分包括下述或基本上由下述组成:

[0104] (a) 环氧预聚物;或

[0105] (b) 烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物、烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烴乙酸乙烯酯共聚物、或其混合物。

[0106] 本领域技术人员认识到,可固化聚合物的固化(交联)可以通过不同机理实现,这取决于可固化聚合物和可相容固化剂的化学性质。固化可以基于自由基机理、缩合反应、加成反应和硫磺硫化等。

[0107] 固化应当在制剂将流动的温度下诱导,并且优选在高于约110°C的温度下,更优选在至少约165°C的温度下,最优选在约130°C至约220°C、优选约150°C至约220°C的范围内的温度下,例如在汽车防腐蚀涂层(已知为e-涂层)烘箱中经历的温度下诱导。

[0108] 优选地,聚合物组分包括可固化聚合物(例如聚烯烃、环氧预聚物、丙烯酸酯预聚物或单体、氨基甲酸酯预聚物、或弹性体)。根据其应用,例如作为结构粘合剂、结构泡沫、降噪泡沫、空腔填料或密封剂,可热膨胀组合物可以包括另外的成分,例如增粘剂、冲击改性剂、增韧剂(flexibilizer)和填料等。

[0109] 当可热膨胀组合物为降噪泡沫、空腔填料或密封剂时,聚合物组分优选包括可固化聚烯烃,并且固化剂是能够与聚烯烃反应从而提供交联的聚烯烃树脂的固化剂。根据该实施方案,过氧化物可以作为自由基引发剂任选地与助剂(coagent)(固化促进剂)一起加入,以便在高温活化时诱导自由基交联。选择性地,可固化聚烯烃的固化可以通过任何其它已知的固化体系如硫磺固化来实现。

[0110] 当可热膨胀组合物为结构粘合剂或结构泡沫时,聚合物组分优选包括可固化环氧预聚物,并且固化剂是能够与环氧预聚物反应从而提供交联的环氧树脂的固化剂。

[0111] 在优选的实施方案中,聚合物组分的重量含量为

[0112] -至少约36wt%,优选至少约38wt%,更优选至少约40wt%,还更优选至少约42wt%,又更优选至少约44wt%,甚至更优选至少约46wt%,最优选至少约48wt%,并且特别为至少约50wt%;

[0113] -至多约74wt%,优选至多约72wt%,更优选至多约70wt%,还更优选至多约68wt%,又更优选至多约66wt%,甚至更优选至多约64wt%,最优选至多约62wt%,并且特别为至多约60wt%;和/或

[0114] -在约30±10wt%、或35±15wt%、或35±10wt%、或40±20wt%、或40±15wt%、或40±10wt%、或45±25wt%、或45±20wt%、或45±15wt%、或45±10wt%、或50±30wt%、或50±25wt%、或50±20wt%、或50±15wt%、或50±10wt%、或55±35wt%、或55±30wt%、或55±25wt%、或55±20wt%、或55±15wt%、或55±10wt%、或60±30wt%、或

60±25wt%、或60±20wt%、或60±15wt%、或60±10wt%、或65±25wt%、或65±20wt%、或65±15wt%、或65±10wt%的范围内；

[0115] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0116] 在优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物不包含过氧化物。根据这些实施方案,聚合物组分优选包括可固化聚合物,而所述可固化聚合物的固化不涉及过氧化物(例如,作为聚合引发剂)。

[0117] 在优选的实施方案中,特别是当可热膨胀组合物为结构粘合剂或结构泡沫时,聚合物组分优选包括环氧预聚物,即包括反应性环氧官能团的材料。聚合物组分包括环氧预聚物,以便形成所需的可热膨胀组合物,该组合物随后可以被活化而固化(出于说明的目的,也缩写为环氧类(epoxy))。

[0118] 环氧预聚物可以是含有至少一个环氧官能团即反应性环氧乙烷部分的任何二聚的、低聚的或聚合的环氧材料。此外,术语环氧预聚物可以用于表示一种环氧预聚物或多种环氧预聚物的组合。环氧预聚物可以是具有一个以上的可通过开环反应聚合的环氧乙烷环的含环氧材料。

[0119] 在优选的实施方案中,聚合物组分包括环氧预聚物、或基本上由环氧预聚物组成。

[0120] 在优选的实施方案中,聚合物组分包括一种以上的固体环氧预聚物与一种以上的液体环氧预聚物的混合物、或基本上由一种以上的固体环氧预聚物与一种以上的液体环氧预聚物的混合物组成。

[0121] 环氧预聚物可以包括可以具有 α -烯基的乙烯共聚物或三元共聚物。环氧类可以包括酚醛树脂,其可以是酚醛清漆型(例如,环氧苯酚酚醛清漆、环氧甲酚酚醛清漆、或其组合等)或其它种类的树脂。其它优选的环氧预聚物包括双酚-A表氯醇醚聚合物、或双酚-A环氧预聚物,其可以用丁二烯或其它聚合物添加剂改性。在优选的实施方案中,环氧预聚物为如双酚-A或双酚-F等双酚的二缩水甘油醚。此外,也可以采用数种不同的环氧预聚物的各种混合物。合适的环氧预聚物的实例以商品名**Epokukdo®**(例如,Epokukdo KD-214C、Epokukdo KD-242G、Epokukdo YD-128)出售,可从Kukdo Chemicals购得。

[0122] 优选地,包括环氧预聚物、或基本上由环氧预聚物组成的聚合物组分的重量含量为

[0123] -至少约26wt%,优选至少约28wt%,更优选至少约30wt%,还更优选至少约32wt%,又更优选至少约34wt%,甚至更优选至少约36wt%,最优选至少约38wt%,并且特别为至少约40wt%;

[0124] -至多约74wt%,优选至多约72wt%,更优选至多约70wt%,还更优选至多约68wt%,又更优选至多约66wt%,甚至更优选至多约64wt%,最优选至多约62wt%,并且特别为至多约60wt%;和/或

[0125] -在约25±10wt%、30±15wt%、30±10wt%、35±20wt%、或35±15wt%、或35±10wt%、或40±25wt%、或40±20wt%、或40±15wt%、或40±10wt%、或45±30wt%、或45±25wt%、或45±20wt%、或45±15wt%、或45±10wt%、或50±35wt%、或50±30wt%、或50±25wt%、或50±20wt%、或50±15wt%、或50±10wt%、或55±35wt%、或55±30wt%、或55±25wt%、或55±20wt%、或55±15wt%、或55±10wt%的范围内;

[0126] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0127] 当根据本发明的聚合物组分包括多于一种的环氧预聚物时,相对于可热膨胀组合物的总重量,上述含量优选适用于环氧预聚物的全部(总)含量。

[0128] 当聚合物组分包括环氧预聚物作为可固化聚合物时,其优选还包括一种以上的用于环氧预聚物的固化剂和/或固化剂促进剂。固化剂和固化剂促进剂的量可以在可热膨胀组合物中变化,这取决于所需的固化类型和所需的交联密度以及固化的可热膨胀组合物的所需的结构性能。优选地,固化剂是潜在固化剂(latent curing agent),即在环境条件下不是反应性的但是是可热活化的。优选地,固化剂包含能够与环氧预聚物的环氧基团在升高的固化活化温度下反应的官能团。优选地,固化剂的固化活化温度为高于约110°C,更优选在约130°C至约220°C、优选约150°C至约220°C的范围内。

[0129] 根据本发明的可热膨胀组合物包括用于环氧预聚物的固化剂;优选自由双氰胺、脂肪族胺或芳香族胺或它们各自的加合物、酰胺基胺、聚酰胺、脂环族胺、酸酐、多羧酸聚酯、异氰酸酯、酚系树脂(优选选自苯酚或甲酚酚醛清漆树脂、酚萘烯的共聚物、聚乙烯基苯酚、或双酚-A甲醛共聚物、双羟基苯基烷烃)、改性和未改性的多胺或聚酰胺(优选选自三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、四亚乙基五胺和氰基胍)组成的组;优选双氰胺。

[0130] 在优选的实施方案中,用于环氧预聚物组分的固化剂的重量含量为

[0131] -至少约0.1wt%,优选至少约0.2wt%,更优选至少约0.4wt%,还更优选至少约0.6wt%,又更优选至少约0.8wt%,甚至更优选至少约1.0wt%,最优选至少约1.2wt%,并且特别为至少约1.4wt%;

[0132] -至多约6.0wt%,优选至多约5.5wt%,更优选至多约5.0wt%,还更优选至多约4.5wt%,又更优选至多约4.0wt%,甚至更优选至多约3.5wt%,最优选至多约3.0wt%,并且特别为至多约2.5wt%;和/或

[0133] -在约 0.8 ± 0.2 wt%、或 1.0 ± 0.4 wt%、或 1.2 ± 0.6 wt%、或 1.4 ± 0.8 wt%、或 1.6 ± 1.0 wt%、或 1.8 ± 1.2 wt%、或 2.0 ± 1.4 wt%、或 2.2 ± 1.6 wt%的范围内;

[0134] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0135] 还可以提供用于这些固化剂的促进剂(例如,改性或未改性的脲,例如亚甲基二苯基双脲、咪唑或其组合)。

[0136] 聚合物组分还可以包括一种以上的另外的聚合物和/或共聚物材料,如热塑性塑料、弹性体、塑性体或其组合等。

[0137] 优选地,可热膨胀组合物含有包括环氧预聚物、或基本上由环氧预聚物组成的聚合物组分,在190°C下表现出

[0138] -至少约160vol%、优选至少约200vol%、更优选至少约240vol%、还更优选至少约280vol%、又更优选至少约320vol%、甚至更优选至少约360vol%、最优选至少约400vol%、并且特别为至少约440vol%的体积膨胀;

[0139] -至多约1240vol%、优选至多约1190vol%、更优选至多约1140vol%、还更优选至多约1090vol%、又更优选至多约1040vol%、甚至更优选至多约990vol%、最优选至多约940vol%、并且特别为至多约890vol%的体积膨胀;和/或

[0140] -在约 100 ± 50 vol%、或 200 ± 100 vol%、或 400 ± 200 vol%、或约 600 ± 200 vol%、或 800 ± 400 vol%、或 800 ± 200 vol%、或 1000 ± 600 vol%、或 1000 ± 400 vol%、或 1000 ± 200 vol%、或 1200 ± 800 vol%、或 1200 ± 600 vol%、或 1200 ± 400 vol%、或 1200 ± 200 vol%、

或 $1400 \pm 1000 \text{vol} \%$ 、或 $1400 \pm 800 \text{vol} \%$ 、或 $1400 \pm 600 \text{vol} \%$ 、或 $1400 \pm 400 \text{vol} \%$ 、或 $1400 \pm 200 \text{vol} \%$ 、或 $1600 \pm 1200 \text{vol} \%$ 、或 $1600 \pm 1000 \text{vol} \%$ 、或 $1600 \pm 800 \text{vol} \%$ 、或 $1600 \pm 600 \text{vol} \%$ 、或 $1600 \pm 400 \text{vol} \%$ 、或 $1600 \pm 200 \text{vol} \%$ 的范围内的体积膨胀；

[0141] 在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

[0142] 在本发明的特别优选的实施方案中，特别是当可热膨胀组合物为结构粘合剂或结构泡沫时，可热膨胀组合物包括下述或基本上由下述组成：

[0143] -如上所述的环氧预聚物；

[0144] -如上所述的用于环氧预聚物的固化剂；

[0145] -如上所述的金属氧化物粉末，

[0146] -偶氮二甲酰胺；

[0147] -任选地，如上所述的促进剂；

[0148] -任选地，填料；和

[0149] -任选地，冲击改性剂。

[0150] 在本发明的特别优选的实施方案中，特别是当可热膨胀组合物为结构粘合剂或结构泡沫时，在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量，可热膨胀组合物包括：

[0151] (i) $20 \sim 50 \text{wt} \%$ 、优选 $25 \sim 45 \text{wt} \%$ 的聚合物组分，所述聚合物组分包括下述或基本上由下述组成：环氧预聚物；优选双酚的二缩水甘油醚；优选一种以上的固体环氧预聚物与一种以上的液体环氧预聚物的混合物；

[0152] (ii) $0.5 \sim 10 \text{wt} \%$ 、优选 $1.0 \sim 5.0 \text{wt} \%$ 的偶氮二甲酰胺；

[0153] (iii) $0.01 \sim 2.0 \text{wt} \%$ 、优选 $0.03 \sim 1.0 \text{wt} \%$ 、更优选 $0.03 \sim 0.15 \text{wt} \%$ 的金属氧化物粉末；优选选自氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物；更优选为氧化锌；

[0154] (iv) $0.1 \sim 5.0 \text{wt} \%$ 、优选 $0.6 \sim 3.5 \text{wt} \%$ 的用于环氧预聚物的固化剂；优选选自自由双氰胺、脂肪族胺或芳香族胺或它们各自的加合物、酰胺基胺、聚酰胺、脂环族胺、酸酐、多羧酸聚酯、异氰酸酯、酚系树脂、改性或未改性的多胺或聚酰胺组成的组；更优选双氰胺；

[0155] (v) 任选地， $21 \sim 61 \text{wt} \%$ 、优选 $31 \sim 51 \text{wt} \%$ 的至少一种填料；优选选自碳酸盐、碳酸钙、长石、云母、石英、二氧化硅、硅藻土、蛭石、叶蜡石、锌蒙脱石、皂石、绿脱石、蒙脱土、玻璃、粘土、滑石、氯化铵、二甲基氯化铵、二甲基苄基氯化铵、二氧化钛、颜料、着色剂、玻璃珠或玻璃泡、玻璃、碳纤维或陶瓷纤维、尼龙芳族聚酰胺纤维或聚酰胺纤维、及其混合物；和

[0156] (vi) 任选地， $4.0 \sim 30 \text{wt} \%$ 的冲击改性剂；优选为聚合物/弹性体加合物；更优选羧基封端的丁二烯丙烯腈橡胶 (CTBN) -环氧加合物；

[0157] 其中偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0且至多约80；优选至少约5.0且至多约70；更优选至少约5.0且至多约30；还更优选至少约16.50、优选约17且至多约30。

[0158] 在优选的实施方案中，特别是当可热膨胀组合物为降噪泡沫、空腔填料或密封剂时，聚合物组分包括聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物，出于说明的目的，通常涵盖并称为“聚烯烃”。

[0159] 优选地，聚合物组分包括下述或基本上由下述组成：一种以上的烯烃乙酸乙烯酯共聚物与一种以上的烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、任选地与一种

以上的烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共聚物一起的混合物。

[0160] 在优选的实施方案中,

[0161] -烯烴乙酸乙烯酯共聚物彼此独立地选自乙烯乙酸乙烯酯共聚物(E/VA),其可以任选地用马来酸酐(MAH)接枝,即E/VA/MAH;

[0162] -烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物彼此独立地选自乙烯丙烯酸烷基酯共聚物和乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物,其中丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯中的烷基分别优选选自甲基、乙基、丙基和丁基;优选选自自由乙烯丙烯酸甲酯共聚物(E/MA)、乙烯丙烯酸乙酯共聚物(E/EA)、乙烯丙烯酸丙酯共聚物(E/PA)、乙烯丙烯酸丁酯共聚物(E/BA)、乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物(E/MMA)、乙烯甲基丙烯酸乙酯共聚物(E/EMA)、乙烯甲基丙烯酸丙酯共聚物(E/PMA)、和乙烯甲基丙烯酸丁酯共聚物(E/BMA)组成的组;更优选乙烯丙烯酸甲酯共聚物(E/MA)或乙烯丙烯酸丁酯共聚物(E/BA),而在各情况下,丙烯酸酯含量和/或甲基丙烯酸酯含量优选在约20~35%的范围内;

[0163] -烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共聚物为乙烯和丙烯酸烷基酯、或乙烯和甲基丙烯酸烷基酯,在各情况下与丙烯酸缩水甘油酯(GA)或甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的三元共聚物,其中丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯中的烷基分别优选选自甲基、乙基、丙基和丁基;优选选自自由以下组成的组:乙烯丙烯酸甲酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MA/GA)、乙烯丙烯酸乙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EA/GA)、乙烯丙烯酸丙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PA/GA)、乙烯丙烯酸丁酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BA/GA)、乙烯甲基丙烯酸甲酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MMA/GA)、乙烯甲基丙烯酸乙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EMA/GA)、乙烯甲基丙烯酸丙酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PMA/GA)、乙烯甲基丙烯酸丁酯丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BMA/GA)、乙烯丙烯酸甲酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MA/GMA)、乙烯丙烯酸乙酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EA/GMA)、乙烯丙烯酸丙酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PA/GMA)、乙烯丙烯酸丁酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BA/GMA)、乙烯甲基丙烯酸甲酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MMA/GMA)、乙烯甲基丙烯酸乙酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/EMA/GMA)、乙烯甲基丙烯酸丙酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/PMA/GMA)、乙烯甲基丙烯酸丁酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BMA/GMA);更优选乙烯丙烯酸甲酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MA/GMA)或乙烯丙烯酸丁酯甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/BA/GMA);而在各情况下,丙烯酸酯含量和/或甲基丙烯酸酯含量优选在约20~约35%的范围内。

[0164] 在优选的实施方案中,聚合物组分包括一种以上的烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物(二元聚合物),并且一种以上的烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物的含量为至少约12wt%,优选至少约15wt%,更优选至少约18wt%,还更优选至少约21wt%,又更优选至少约24wt%,甚至更优选至少约27wt%,最优选至少约30wt%,并且特别为至少约33wt%;在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量,并且在各情况下以一种以上的烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物的总含量为基准。

[0165] 优选地,聚合物组分包括下述或基本上由下述组成:聚烯烴、烯烴丙烯酸酯共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯共聚物、烯烴丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烴甲基丙烯酸酯三元共

聚物、烯炔乙酸乙烯酯共聚物、烯炔弹性体或其混合物,该聚合物组分的重量含量为

[0166] -至少约30wt%,优选至少约34wt%,更优选至少约38wt%,还更优选至少约42wt%,又更优选至少约46wt%,甚至更优选至少约50wt%,最优选至少约54wt%,并且特别为至少约58wt%;

[0167] -至多约84wt%,优选至多约82wt%,更优选至多约80wt%,还更优选至多约78wt%,又更优选至多约76wt%,甚至更优选至多约74wt%,最优选至多约72wt%,并且特别为至多约70wt%;和/或

[0168] -在约30±10wt%、或35±15wt%、或35±10wt%、或40±20wt%、或40±15wt%、或40±10wt%、或45±25wt%、或45±20wt%、或45±15wt%、或45±10wt%、或50±30wt%、或50±25wt%、或50±20wt%、或50±15wt%、或50±10wt%、或55±35wt%、或55±30wt%、或55±25wt%、或55±20wt%、或55±15wt%、或55±10wt%、或60±40wt%、或60±35wt%、或60±30wt%、或60±25wt%、或60±20wt%、或60±15wt%、或60±10wt%的范围内;

[0169] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0170] 就上述聚烯炔、烯炔丙烯酸酯共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯共聚物、烯炔丙烯酸酯三元共聚物和/或烯炔甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯炔乙酸乙烯酯共聚物、烯炔弹性体或其混合物而言,可热膨胀组合物可以包括固化体系。对于聚烯炔,例如对于乙烯共聚物,存在两种主要的固化体系,即硫磺固化体系和过氧化物固化体系。硫磺固化通常限于具有碳-碳双键的聚烯炔,如乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM)。过氧化物通常可以固化具有或不具有碳-碳双键的聚烯炔,如乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)。过氧化物固化的聚烯炔通常比硫磺固化的聚烯炔更强、更耐久且更昂贵。过氧化物固化的泡沫主要是闭孔(closed-celled)的(当压缩时,泡沫的孔变形)。硫磺固化的泡沫主要是开孔的(open-celled)(当压缩时,气体从孔中流出)。因此,过氧化物固化的泡沫倾向于吸收更少的水,对于大多数汽车应用是另一个优点。

[0171] 在优选的实施方案中,根据本发明的聚合物组分包括可固化聚合物,优选可固化聚烯炔,和聚合引发剂,所述聚合引发剂包括一种以上的过氧化物,任选地与一种以上的用于通过过氧化物形成交联的固化剂(固化促进剂)组合。在这些情况下,固化依赖于自由基机理。根据所需的固化条件、所使用的聚合物或聚合物共混物、以及最终固化的可热膨胀组合物的所需的物理性能来决定哪种体系对于给定的应用是最佳的。

[0172] 合适的聚合引发剂的固化温度优选在约120°C至约220°C、优选约150°C至约200°C的范围内,即在优选的固化活化温度范围内。优选的聚合引发剂包括过氧化物但不限于4,4双叔丁基过氧戊酸正丁酯(4,4-二叔丁基过氧戊酸正丁酯)、过氧化二苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二枯基、双(叔丁基过氧异丙基)苯、和1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷;尤其优选的是4,4双叔丁基过氧戊酸正丁酯。

[0173] 优选地,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为

[0174] -至少约0.4wt%,优选至少约0.6wt%,更优选至少约0.8wt%,还更优选至少约1.0wt%,又更优选至少约1.2wt%,甚至更优选至少约1.4wt%,最优选至少约1.6wt%,并且特别为至少约1.7wt%;

[0175] -至多约6.0wt%，优选至多约5.5wt%，更优选至多约5.0wt%，还更优选至多约4.5wt%，又更优选至多约4.0wt%，甚至更优选至多约3.5wt%，最优选至多约3.0wt%、或至多约2.75wt%，并且特别为至多约2.5wt%；和/或

[0176] -在约 1.2 ± 0.6 wt%、或 1.4 ± 0.8 wt%、或 1.6 ± 1.0 wt%、或 1.8 ± 1.2 wt%、或 2.0 ± 1.4 wt%、或 2.2 ± 1.6 wt%的范围内；或在约 1.2 ± 0.6 wt%、或 1.4 ± 0.8 wt%、或 1.6 ± 1.0 wt%、或 1.8 ± 1.0 wt%、或 2.0 ± 0.8 wt%、或 2.2 ± 0.6 wt%的范围内；

[0177] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0178] 优选地，一种以上的过氧化物的总含量为至多约4.50wt%，更优选至多约4.00wt%，还更优选至多约3.50wt%，又更优选至多3.00wt%，甚至更优选至多2.75wt%，最优选至多约2.50wt%，并且特别为至多约2.25wt%，在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0179] 对于各种不饱和和饱和聚合物体系，已经很好地建立了过氧化物分解和随后的交联形成反应的基本化学，并且通常包括导致有效交联形成的所需反应和减损自由基的生产性使用的不需要的竞争反应。生产性反应和竞争的非生产性反应之间的平衡取决于许多因素，并且根据本发明，通过使用用于通过过氧化物形成交联的固化剂，即非常活泼的、多官能助剂化合物，可以倾向于生产性交联形成。用于通过过氧化物形成交联的固化剂优选有利于通过增加可易于提取的氢（例如烯丙基氢）、或其它反应性很强的不饱和位点的局部浓度来形成网络。

[0180] 在优选的实施方案中，可热膨胀组合物包括用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂；优选选自

[0181] (i) 多官能团丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；优选二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丙烯酸辛/癸酯、或1,6-己二醇二丙烯酸酯，更优选二季戊四醇五丙烯酸酯；和

[0182] (ii) 含烯丙基的氰尿酸酯和异氰尿酸酯；优选氰尿酸三烯丙酯或异氰尿酸三烯丙酯。

[0183] 优选地，用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂的重量含量为

[0184] -至少约0.15wt%，优选至少约0.20wt%，更优选至少约0.25wt%，还更优选至少约0.30wt%，又更优选至少约0.35wt%，甚至更优选至少约0.40wt%，最优选至少约0.45wt%，并且特别为至少约0.50wt%；

[0185] -至多约1.3wt%，优选至多约1.2wt%，更优选至多约1.1wt%，还更优选至多约1.0wt%，又更优选至多约0.9wt%，甚至更优选至多约0.8wt%，最优选至多约0.7wt%，并且特别为至多约0.6wt%；和/或

[0186] -在约 0.1 ± 0.05 wt%、或 0.2 ± 0.1 wt%、 0.3 ± 0.15 wt%、或 0.4 ± 0.2 wt%、或 0.5 ± 0.25 wt%、或 0.6 ± 0.3 wt%的范围内；

[0187] 在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0188] 可通过上述一种以上的聚合引发剂、任选地与一种以上的上述用于通过过氧化物形成交联的固化剂组合固化的聚合物是本领域技术人员已知的,并且包括但不限于

[0189] -聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物或其混合物;

[0190] -聚烯烃弹性体和其它弹性体如天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯共聚物、苯乙烯丁二烯橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、氢化丁二烯丙烯腈橡胶、聚氯乙烯、聚氨酯、海帕伦、氯化聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物和三元共聚物、有机硅、溴化丁基橡胶、氟橡胶、和聚乙烯。

[0191] 优选地,可热膨胀组合物含有包括下述或基本上由下述组成的聚合物组分:聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物,该可热膨胀组合物在190℃下表现出

[0192] -至少约650vol%、优选至少约700vol%、更优选至少约750vol%、还更优选至少约800vol%、又更优选至少约850vol%、甚至更优选至少约900vol%、最优选至少约950vol%、并且特别为至少约1000vol%的体积膨胀;

[0193] -至多约2750vol%、优选至多约2700vol%、更优选至多约2650vol%、还更优选至多约2600vol%、又更优选至多约2550vol%、甚至更优选至多约2500vol%、最优选至多约2450vol%、并且特别为至多约2400vol%的体积膨胀;和/或

[0194] -在约100±50vol%、或200±100vol%、或400±200vol%、或约600±200vol%、或800±400vol%、或800±200vol%、或1000±600vol%、或1000±400vol%、或1000±200vol%、或1200±800vol%、或1200±600vol%、或1200±400vol%、或1200±200vol%、或1400±1000vol%、或1400±800vol%、或1400±600vol%、或1400±400vol%、或1400±200vol%、或1600±1200vol%、或1600±1000vol%、或1600±800vol%、或1600±600vol%、或1600±400vol%、或1600±200vol%的范围内的体积膨胀;

[0195] 在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

[0196] 在本发明的特别优选的实施方案中,特别是当可热膨胀组合物为降噪泡沫、空腔填料或密封剂时,可热膨胀组合物包括下述或基本上由下述组成:

[0197] -如上定义的一种以上的聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物;

[0198] -如上定义的聚合引发剂;

[0199] -如上定义的用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂;

[0200] -如上定义金属氧化物粉末,

[0201] -偶氮二甲酰胺;

[0202] -任选地,填料;和

[0203] -任选地,增粘剂。

[0204] 在另一个优选的实施方案中,聚合物组分包括丙烯酸酯预聚物或单体,或基本上

由丙烯酸酯预聚物或单体组成。

[0205] 优选地,丙烯酸酯单体或丙烯酸酯预聚物源自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、或其混合物,任选地与一种以上的可自由基聚合的单体组合。

[0206] 在另一个优选的实施方案中,聚合物组分包括氨基甲酸酯预聚物,或基本上由氨基甲酸酯预聚物组成。

[0207] 根据本发明的可热膨胀组合物的固化可以主要由不同的刺激活化。合适的刺激包括但不限于热、光化辐射、湿度或双组分体系的两种组分彼此混合以使它们可以进行自发反应。优选地,固化通过加热来活化,优选在与通过偶氮二甲酰胺的分解和所产生的气体释放来激发体积膨胀的高温相似的高温下进行。

[0208] 可热膨胀组合物还可以包括一种以上的填料,包括但不限于颗粒材料(例如,粉末)、珠粒、或微球等。填料可用于降低可热膨胀组合物的任何粘连倾向,降低成本,并且降低固化材料的热膨胀系数。

[0209] 在优选的实施方案中,可热膨胀组合物包括至少一种填料。优选地,填料选自碳酸盐、碳酸钙、长石、云母、石英、二氧化硅、硅藻土、蛭石、叶蜡石、锌蒙脱石、皂石、绿脱石、蒙脱土、玻璃、粘土(优选选自高岭石、伊利石、绿泥石(chloritem)、蒙皂石(smectite)或海泡石族,它们可以被煅烧)、滑石、氯化铵、二甲基氯化铵、二甲基苄基氯化铵、二氧化钛、颜料、着色剂、玻璃珠或玻璃泡、玻璃、碳纤维或陶瓷纤维、尼龙芳族聚酰胺纤维或聚酰胺纤维。

[0210] 优选地,填料的重量含量为

[0211] -至少约6.0wt%,优选至少约7.0wt%,更优选至少约8.0wt%,还更优选至少约9.0wt%,又更优选至少约10wt%,甚至更优选至少约11wt%,最优选至少约12wt%,并且特别为至少约13wt%;

[0212] -至多约80wt%,优选至多约75wt%,更优选至多约70wt%,还更优选至多约65wt%,又更优选至多约60wt%,甚至更优选至多约55wt%,最优选至多约50wt%,并且特别为至多约45wt%;和/或

[0213] -在约 $16 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $21 \pm 10\text{wt}\%$ 、或 $21 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $26 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $26 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $26 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $31 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $31 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $31 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $31 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $36 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $36 \pm 5.0\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 30\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 25\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 20\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 15\text{wt}\%$ 、或 $41 \pm 10\text{wt}\%$ 、 $41 \pm 5.0\text{wt}\%$ 的范围内;

[0214] 在各情况下均相对于组合物的总重量。

[0215] 在另一个优选的实施方案中,聚合物组分包括弹性体或橡胶,或基本上由弹性体或橡胶组成。

[0216] 在优选的实施方案中,聚合物组分包括以下的组合:

[0217] -一种以上的弹性体,和

[0218] -一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自环氧预聚物、聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体、丙烯酸酯预聚物或单体、氨基甲酸酯预聚物及其混合物。

[0219] 优选地,弹性体选自由以下组成的组:天然橡胶、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二

烯、异戊二烯-丁二烯共聚物、氯丁橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、丙烯酸系弹性体、丙烯腈丁二烯橡胶、氢化丁二烯丙烯腈橡胶、聚氯丁二烯、海帕伦、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物和三元共聚物、二异氰酸酯连接的缩合弹性体、硅橡胶、聚硅氧烷、聚酯橡胶、聚硫弹性体、溴化丁基橡胶、氟橡胶、聚乙烯、及其组合。

[0220] 可热膨胀组合物可以包括一种以上的增粘剂(例如,增粘树脂),可以将其添加到组合物中以提高粘接性(adhesion)、剥离强度或两者。增粘剂可以是烃系增粘剂如芳香族改性的C5或C5:C9烃增粘树脂或脂肪族树脂。当包括增粘树脂时,增粘树脂占组合物的至多约25wt%。增粘剂可以占组合物的约2wt%至约20wt%、优选约5wt%至约15wt%。示例性的增粘剂以商品名WINGTACK出售,可从Goodyear Chemical购得,以商品名HIKOTACK P-110S出售,可从Kolon Industries购得,或以商品名Escorez® 5690出售,可从Exxon Mobil Corporation购得。

[0221] 可热膨胀组合物可以包括一种以上的冲击改性剂。在本发明的实践中可以使用各种冲击改性剂,并且通常包括一种以上的弹性体。冲击改性剂可以为可热膨胀组合物的至少约4wt%、至少约7wt%、至少约10wt%、至少约13wt%并且甚至还更典型地为至少约16wt%。冲击改性剂可以为可热膨胀组合物的小于约90wt%、小于约40wt%或甚至小于约30wt%。

[0222] 优选地,冲击改性剂选自弹性体/环氧加合物、核/壳材料、及其组合。

[0223] 虽然预期各种聚合物/弹性体加合物可以用于本发明中使用的可热膨胀组合物中,但一种优选的加合物是环氧类/弹性体加合物。环氧类/弹性体杂化物或加合物的含量可以为制剂的约5wt%至约80wt%,通常为可热膨胀组合物的约10wt%至约60wt%、更优选为约10wt%至约30wt%(然后认为弹性体/环氧类加合物与环氧预聚物是分开的,即环氧预聚物不涵盖弹性体/环氧类加合物)。含弹性体的加合物可以为两种以上的特定加合物的组合,并且加合物可以为在约23°C的温度下的固体加合物或液体加合物,或也可为其组合。加合物优选为一种以上的在约23°C的温度下为固体的加合物。

[0224] 加合物本身通常包括约1:8至3:1份的环氧类或其它聚合物与弹性体,并且更优选约1:5至1:6份的环氧类与弹性体。更典型地,加合物包括至少约5wt%,更典型地至少约12wt%并且甚至更典型地至少约18wt%的弹性体,并且还典型地包括不大于约50wt%,甚至更典型地不大于约40wt%,并且还更典型地不大于约35wt%的弹性体,虽然更高或更低的百分比也是可能的。弹性体化合物可以为热固性弹性体。示例性的弹性体包括而限于天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、异戊二烯-丁二烯共聚物、氯丁橡胶、丁腈橡胶(例如,丁腈,如羧基封端的丁腈)、丁基橡胶、聚硫弹性体、丙烯酸系弹性体、丙烯腈弹性体、硅橡胶、聚硅氧烷、聚酯橡胶、二异氰酸酯连接的缩合弹性体、EPDM(乙烯-丙烯二烯橡胶)、氯磺化聚乙烯、和氟化烃等。优选的环氧类/弹性体加合物的实例以商品名HYPOX出售,可从CVC Chemical购得,或以商品名LSA01出售。在US2004/0204551中公开了适用于本发明的另外的或替代的环氧类/弹性体或其它加合物的实例。

[0225] 当添加到可热膨胀组合物材料中时,含弹性体的加合物可以改变可热膨胀组合物的结构特性,例如强度、韧性、刚度、或弯曲模量等。

[0226] 根据本发明的可热膨胀组合物可以包括一种以上的添加剂(例如,功能添加剂)用于改善组合物的一种以上的各种特性。作为实例,添加剂可以包括抗氧化剂、抗臭氧剂、紫

紫外线吸收剂、耐紫外线剂、润滑剂、抗静电剂、着色剂、阻燃剂、热稳定剂、增塑剂、防腐剂、加工助剂、稳定剂、或其组合等。

[0227] 根据本发明的可热膨胀组合物为单组分体系或双组分体系。

[0228] 在优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物在室温(23°C)下是触摸干燥的和/或触摸不发粘的。优选地,根据本发明的可热膨胀组合物在高温下变成粘合剂。优选地,当加热到膨胀活化温度时,根据本发明的可热膨胀组合物表现出粘性。

[0229] 在另一个较不优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物在室温(23°C)下是触摸发粘的。

[0230] 优选地,根据本发明的可热膨胀组合物选自结构粘合剂、结构泡沫、降噪泡沫、空腔填料和密封剂。根据具体应用,可热膨胀组合物可以包括通常添加到专用于所述具体应用的组合物中的常规成分、添加剂、和辅助剂等。

[0231] 代表性结构粘合剂和结构泡沫以及它们典型的成分描述于例如US 2008/0143143、US2008/0257491、US2011/0156443、US2011/0192015、US 2011/0220267、US2012/0028032、US2012/0146296、US2012/0205029、US 2012/0235401、US2013/0056153、US2013/0206333和US2014/0113983中,其通过引用并入本文。

[0232] 代表性降噪泡沫、空腔填料和密封剂以及它们典型的成分描述于例如US2007/0193171、US2008/0265516、US2009/0202294、US2012/0201627、US2013/0232896、US2014/0169861、US2015/0147472和US2015/0158282中,其通过引用并入本文。

[0233] 优选地,根据本发明的可热膨胀组合物在膨胀活化温度或以上,例如在约190°C,经历在约50vol%直至约2500vol%的范围内的体积膨胀,这取决于可热膨胀组合物的应用。对于结构粘合剂和结构泡沫,体积膨胀优选在约50vol%至约200vol%的范围内。对于降噪泡沫、空腔填料和密封剂,体积膨胀优选更高,例如优选至少约200vol%、或至少约400vol%、或至少约600vol%、或至少约800vol%、或至少约1000vol%、或至少约1500vol%、或至少约2000vol%,相对于可热膨胀组合物在其被加热到膨胀活化温度之前的体积。经过初步的常规实验,可热膨胀组合物的体积膨胀可以通过发泡组分(偶氮二甲酰胺)的总量来调节。

[0234] 在优选的实施方案中,可热膨胀组合物在膨胀活化温度或以上,例如在约190°C,表现出

[0235] -至少约160vol%、优选至少约200vol%、更优选至少约240vol%、还更优选至少约280vol%、又更优选至少约320vol%、甚至更优选至少约360vol%、最优选至少约400vol%、并且特别为至少约440vol%的体积膨胀;

[0236] -至多约2750vol%、优选至多约2700vol%、更优选至多约2650vol%、还更优选至多约2600vol%、又更优选至多约2550vol%、甚至更优选至多约2500vol%、最优选至多约2450vol%、并且特别为至多约2400vol%的体积膨胀;和/或

[0237] -在约 100 ± 50 vol%、或 200 ± 100 vol%、或 400 ± 200 vol%、或约 600 ± 200 vol%、或 800 ± 400 vol%、或 800 ± 200 vol%、或 1000 ± 600 vol%、或 1000 ± 400 vol%、或 1000 ± 200 vol%、或 1200 ± 800 vol%、或 1200 ± 600 vol%、或 1200 ± 400 vol%、或 1200 ± 200 vol%、或 1400 ± 1000 vol%、或 1400 ± 800 vol%、或 1400 ± 600 vol%、或 1400 ± 400 vol%、或 1400 ± 200 vol%、或 1600 ± 1200 vol%、或 1600 ± 1000 vol%、或 1600 ± 800 vol%、或 $1600 \pm$

600vol %、或1600±400vol %、或1600±200vol %的范围内的体积膨胀；

[0238] 在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

[0239] 优选地,根据本发明的可热膨胀组合物的膨胀活化温度为至少约100°C,更优选至少约120°C,还更优选至少约140°C。优选地,膨胀活化温度为低于250°C。优选地,膨胀活化温度在汽车防腐蚀涂层烘箱中经历的温度范围内。典型地,膨胀活化温度在约150°C至约220°C的范围内。因此,可热膨胀组合物将经历热解的非常高的温度,例如600°C或1200°C,不被认为是根据本发明意义内的膨胀活化温度。

[0240] 同样,当根据本发明的可热膨胀组合物是可固化的时,其固化活化温度优选为至少约100°C,更优选至少约120°C,还更优选至少约140°C。优选地,固化活化温度低于250°C。优选地,固化活化温度在汽车防腐蚀涂层烘箱中经历的温度范围内。典型地,固化活化温度在约150°C至约220°C的范围内。因此,可热膨胀组合物将经历热解的非常高的温度,例如600°C或1200°C,不被认为是根据本发明意义内的固化活化温度。

[0241] 在优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物不包括

[0242] -31.10wt %的乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂(18wt %乙酸乙烯酯单体,熔融流动指数(MFI)为150g/10min(ASTM D1238)),

[0243] -18.13wt %的乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂(28wt %乙酸乙烯酯单体,MFI为6g/10min),

[0244] -14.44wt %的乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(8.0wt %甲基丙烯酸缩水甘油酯,MFI为5g/10min),

[0245] -6.17wt %的C5:C9-烃树脂(Mn 1100g/mol,Mw 2000g/mol),

[0246] -0.10wt %的氧化锌,

[0247] -5.60wt %的聚乙烯蜡(熔点118°C(ASTM D3954)),

[0248] -0.62wt %的稳定剂(Irganox 1010),

[0249] -10.28wt %的碳酸钙,

[0250] -8.39wt %的偶氮二甲酰胺,

[0251] -4.61wt %的在碳酸钙和二氧化硅上的双(2-叔丁基过氧异丙基)苯(40wt %),和

[0252] -0.56wt %的二月戊四醇五丙烯酸酯。

[0253] 更优选地,根据本发明的可热膨胀组合物不包括

[0254] -31.10wt %的第一乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂,

[0255] -18.13wt %的第二乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂,

[0256] -14.44wt %的乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,

[0257] -6.17wt %的C5:C9-烃树脂,

[0258] -0.10wt %的金属氧化物,

[0259] -5.60wt %的聚乙烯蜡,

[0260] -0.62wt %的稳定剂,

[0261] -10.28wt %的填料,

[0262] -8.39wt %的偶氮二甲酰胺,

[0263] -4.61wt %的双(2-叔丁基过氧异丙基)苯,和

[0264] -0.56wt %的二月戊四醇五丙烯酸酯。

[0265] 还更优选地,根据本发明的可热膨胀组合物不具有83.90的偶氮二甲酰胺与氧化锌的重量比。

[0266] 在优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物不包括

[0267] -31.05wt%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂(18wt%乙酸乙烯酯单体,熔融流动指数(MFI)为150g/10min(ASTM D1238)),

[0268] -18.11wt%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂(28wt%乙酸乙烯酯单体,MFI为6g/10min),

[0269] -14.42wt%的乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(8.0wt%甲基丙烯酸缩水甘油酯,MFI为5g/10min),

[0270] -6.16wt%的C5:C9-烃树脂(Mn 1100g/mol,Mw 2000g/mol),

[0271] -0.26wt%的氧化锌,

[0272] -5.59wt%的聚乙烯蜡(熔点118°C(ASTM D3954)),

[0273] -0.62wt%的稳定剂(Irganox 1010),

[0274] -10.26wt%的碳酸钙,

[0275] -8.38wt%的偶氮二甲酰胺,

[0276] -4.60wt%的在碳酸钙和二氧化硅上的双(2-叔丁基过氧异丙基)苯(40wt%),和

[0277] -0.55wt%的二月戊四醇五丙烯酸酯。

[0278] 更优选地,根据本发明的可热膨胀组合物不包括

[0279] -31.05wt%的第一乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂,

[0280] -18.11wt%的第二乙烯乙酸乙烯酯共聚物树脂,

[0281] -14.42wt%的乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,

[0282] -6.16wt%的C5:C9-烃树脂,

[0283] -0.26wt%的金属氧化物,

[0284] -5.59wt%的聚乙烯蜡,

[0285] -0.62wt%的稳定剂,

[0286] -10.26wt%的填料,

[0287] -8.38wt%的偶氮二甲酰胺,

[0288] -4.60wt%的双(2-叔丁基过氧异丙基)苯,和

[0289] -0.55wt%的二月戊四醇五丙烯酸酯。

[0290] 还更优选地,根据本发明的可热膨胀组合物不具有32.23的偶氮二甲酰胺与氧化锌的重量比。

[0291] 在优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物包括金属氧化物粉末,该金属氧化物粉末包括下述或基本上由下述组成:选自由氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物组成的组的金属氧化物。

[0292] 在其它优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物包括金属氧化物粉末,该金属氧化物粉末既不是氧化锌也不包括氧化锌,其中金属氧化物粉末优选包括下述或基本上由下述组成:选自由氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物组成的组的金属氧化物。

[0293] 在其它优选的实施方案中,金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成。

[0294] 在优选的实施方案中,聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选

自由环氧预聚物、聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体、丙烯酸酯预聚物或单体、氨基甲酸酯预聚物及其混合物组成的组。

[0295] 在其它优选的实施方案中,聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自自由环氧预聚物、聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃弹性体、丙烯酸酯预聚物或单体、氨基甲酸酯预聚物及其混合物组成的组。

[0296] 在优选的实施方案中,可热膨胀组合物在180℃下表现出

[0297] -在约50~1310vol%、优选约200±100vol%、或300±100vol%、或400±100vol%、或500±100vol%、或600±100vol%、或700±100vol%、或800±100vol%、或900±100vol%、或1000±100vol%、或1100±100vol%、或1200±100vol%的范围内的体积膨胀;

[0298] -在约1350~1900vol%、优选约1450±100vol%、或1550±100vol%、或1650±100vol%、或1750±100vol%、或1800±100vol%的范围内的体积膨胀;或

[0299] -在约1950~2800vol%、优选约2050±100vol%、或2150±100vol%、或2250±100vol%、或2350±100vol%、或2450±100vol%、或2550±100vol%、或2650±100vol%的范围内的体积膨胀;

[0300] 在各情况下均相对于膨胀前的可膨胀组合物的体积。

[0301] 在优选的实施方案中,相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成。

[0302] 在另一个优选的实施方案中,相对于可热膨胀组合物的总重量,偶氮二甲酰胺的重量含量为至少约8.40wt%,优选至少约8.60wt%,并且更优选至少约8.80wt%。

[0303] 在另一个优选的实施方案中,相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%。

[0304] 在另一个优选的实施方案中,相对于可热膨胀组合物的总重量,增粘剂的重量含量为至少约6.5wt%,优选至少约7.0wt%,更优选至少约8.5wt%,并且还更优选至少约10wt%。

[0305] 在另一个优选的实施方案中,相对于可热膨胀组合物的总重量,填料的重量含量为至少约11wt%,优选至少约13wt%,并且更优选至少约15wt%。

[0306] 在另一个优选的实施方案中,偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为

[0307] -在约5.0~31、,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;

[0308] -在约34~82的范围内;或

[0309] -在约85~100的范围内。

[0310] 在另一个优选的实施方案中,偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至

少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

[0311] 在另一个优选的实施方案中,

[0312] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;和/或

[0313] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内。

[0314] 在另一个优选的实施方案中,

[0315] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;和/或

[0316] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;优选地,一种以上的过氧化物的总含量为至多约4.50wt%,更优选至多约4.00wt%,还更优选至多约3.50wt%,又更优选至多3.00wt%,甚至更优选至多2.75wt%,最优选至多约2.50wt%,并且特别为至多约2.25wt%,在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量。

[0317] 在另一个优选的实施方案中,

[0318] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;和/或

[0319] -相对于可热膨胀组合物的总重量,增粘剂的重量含量为至少约6.5wt%,优选至少约7.0wt%,更优选至少约8.5wt%,并且还更优选至少约10wt%。

[0320] 在另一个优选的实施方案中,

[0321] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;和/或

[0322] -相对于可热膨胀组合物的总重量,填料的重量含量为至少约11wt%,优选至少约13wt%,并且更优选至少约15wt%。

[0323] 在另一个优选的实施方案中,

[0324] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;和/或

[0325] -相对于可热膨胀组合物的总重量,偶氮二甲酰胺的重量含量为至少约8.40wt%,优选至少约8.60wt%,并且更优选至少约8.80wt%。

[0326] 在另一个优选的实施方案中,

[0327] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;和/或

[0328] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

[0329] 在另一个优选的实施方案中,

[0330] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0331] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%。

[0332] 在另一个优选的实施方案中,

[0333] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0334] -相对于可热膨胀组合物的总重量,增粘剂的重量含量为至少约6.5wt%,优选至少约7.0wt%,更优选至少约8.5wt%,并且还更优选至少约10wt%。

[0335] 在另一个优选的实施方案中,

[0336] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0337] -相对于可热膨胀组合物的总重量,填料的重量含量为至少约11wt%,优选至少约13wt%,并且更优选至少约15wt%。

[0338] 在另一个优选的实施方案中,

[0339] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0340] -相对于可热膨胀组合物的总重量,偶氮二甲酰胺的重量含量为至少约8.40wt%,优选至少约8.60wt%,并且更优选至少约8.80wt%。

[0341] 在另一个优选的实施方案中,

[0342] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0343] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少

约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

[0344] 在另一个优选的实施方案中,

[0345] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或

[0346] -相对于可热膨胀组合物的总重量,增粘剂的重量含量为至少约6.5wt%,优选至少约7.0wt%,更优选至少约8.5wt%,并且还更优选至少约10wt%。

[0347] 在另一个优选的实施方案中,

[0348] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或

[0349] -相对于可热膨胀组合物的总重量,填料的重量含量为至少约11wt%,优选至少约13wt%,并且更优选至少约15wt%。

[0350] 在另一个优选的实施方案中,

[0351] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或

[0352] -相对于可热膨胀组合物的总重量,偶氮二甲酰胺的重量含量为至少约8.40wt%,优选至少约8.60wt%,并且更优选至少约8.80wt%。

[0353] 在另一个优选的实施方案中,

[0354] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或

[0355] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

[0356] 在另一个优选的实施方案中,

[0357] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0358] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0359] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%。

[0360] 在另一个优选的实施方案中,

[0361] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0362] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0363] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%。

[0364] 在另一个优选的实施方案中,

[0365] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0366] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0367] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

[0368] 在另一个优选的实施方案中,

[0369] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0370] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或

[0371] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0372] 在另一个优选的实施方案中,

[0373] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0374] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0375] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0376] 在另一个优选的实施方案中,

[0377] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0378] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0379] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0380] 在另一个优选的实施方案中,

[0381] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0382] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;

[0383] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0384] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0385] 在另一个优选的实施方案中,

[0386] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0387] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至

多约4.5wt%，优选至多约4.0wt%，更优选至多约3.5wt%，还更优选至多约3.0wt%，或至多约2.75wt%，又更优选至多约2.5wt%，甚至更优选至多约2.0wt%，最优选至多约1.5wt%，并且特别为至多约1.0wt%；

[0388] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0389] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0390] 在另一个优选的实施方案中,

[0391] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0392] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;

[0393] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;和/或

[0394] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

[0395] 在另一个优选的实施方案中,

[0396] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0397] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;

[0398] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0399] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0400] 在另一个优选的实施方案中,

[0401] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;

[0402] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;

[0403] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0404] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0405] 在另一个优选的实施方案中,

[0406] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0407] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;

[0408] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;

[0409] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0410] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组。

[0411] 在另一个优选的实施方案中,

[0412] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;优选相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,并且金属氧化物粉末包括氧化锌、或基本上由氧化锌组成;

[0413] -相对于可热膨胀组合物的总重量,偶氮二甲酰胺的重量含量为至少约8.40wt%,优选至少约8.60wt%,并且更优选至少约8.80wt%;

[0414] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比在约5.0~31,优选约10~31,更优选约15~31,并且还更优选约16.50、优选约17~31的范围内;或在约34~82的范围内;或在约85~100的范围内;

[0415] -偶氮二甲酰胺与聚合引发剂(例如过氧化物)的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0或至少约30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;

[0416] -聚合物组分包括一种以上的聚合物,优选可固化聚合物,选自自由聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体及其混合物组成的组;和/或

[0417] -相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂(例如过氧化物)的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%。

[0418] 在优选的实施方案中,根据本发明的可热膨胀组合物不包含过氧化物,优选根本不包含聚合引发剂,或者当其包含聚合引发剂时,优选为过氧化物,

[0419] (i)相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂、优选过氧化物的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或

[0420] (ii)偶氮二甲酰胺与聚合引发剂、优选过氧化物的总重量的摩尔比大于约30.0,优选至少约30.5,更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0。

[0421] 优选地,相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%,优选至多约0.45wt%,更优选至多约0.40wt%,还更优选至多约0.35wt%,又更优选至多约0.30wt%,甚至更优选至多约0.25wt%,最优选至多约0.20wt%,并且特别为至多约0.15wt%。

[0422] 在本发明的特别优选的实施方案中,特别是当可热膨胀组合物为降噪泡沫、空腔填料或密封剂时,在各情况下均相对于可热膨胀组合物的总重量,可热膨胀组合物包括:

[0423] (i)35~85wt%、优选40~80wt%的聚合物组分,所述聚合物组分包括下述或基本上由下述组成:聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物;优选一种以上的烯烃乙酸乙烯酯共聚物与一种以上的烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、任选地与一种以上的烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物一起的混合物;更优选一种以上的乙酸乙烯酯共聚物与一种以上的乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、任选地与一种以上的乙烯丙烯酸烷基酯三元共聚物一起的混合物;

[0424] (ii)2.0~16wt%、优选4.0~13wt%的偶氮二甲酰胺;

[0425] (iii)0.01~2.0wt%、优选0.03~1.0wt%、更优选0.03~0.50wt%的金属氧化物粉末;优选选自氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化铁及其混合物;更优选为氧化锌;

[0426] (iv) 0.15 ~ 1.3wt%、优选0.25 ~ 1.0wt%的用于聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯共聚物、烯烃丙烯酸酯三元共聚物和/或烯烃甲基丙烯酸酯三元共聚物、烯烃乙酸乙烯酯共聚物、烯烃弹性体或其混合物的固化剂；优选选自多官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯以及含烯丙基的氰尿酸酯和异氰尿酸酯；

[0427] (v) 0.4 ~ 4.5wt%、优选0.8 ~ 3.5wt%的自由基引发剂；优选过氧化物；更优选选自4,4双叔丁基过氧戊酸正丁酯、过氧化二苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二枯基、双(叔丁基过氧异丙基)苯、和1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷；

[0428] (vi) 任选地, 11 ~ 31wt%, 优选11 ~ 21wt%的至少一种填料；优选选自碳酸盐、碳酸钙、长石、云母、石英、二氧化硅、硅藻土、蛭石、叶蜡石、锌蒙脱石、皂石、绿脱石、蒙脱土、玻璃、粘土、滑石、氯化铵、二甲基氯化铵、二甲基苄基氯化铵、二氧化钛、颜料、着色剂、玻璃珠或玻璃泡、玻璃、碳纤维或陶瓷纤维、尼龙芳族聚酰胺纤维或聚酰胺纤维、及其混合物；

[0429] (vii) 任选地, 2.0 ~ 20wt%、优选5.0 ~ 15wt%的至少一种增粘剂；优选为烃系增粘剂；更优选为芳香族改性的C5或C5:C9烃增粘树脂或脂肪族树脂；

[0430] 其中偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约5.0且至多约80；优选至少约5.0且至多约30；更优选至少约16.50、优选约17且至多约30。

[0431] 优选地, 偶氮二甲酰胺重量含量减去金属氧化物粉末重量含量的差值与聚合引发剂重量含量(例如过氧化物重量含量)的比(即([偶氮二甲酰胺wt%]-[金属氧化物粉末wt%])/[聚合引发剂wt%], 所有百分比相对于组合物的总重量)为

[0432] -至少约1.85, 优选至少约2.00, 更优选至少约2.25, 还更优选至少约2.40, 又更优选至少约2.75, 甚至更优选至少约3.00, 最优选至少约4.00, 并且特别为至少约4.25;

[0433] -至多约8.00, 优选至多约7.75, 更优选至多约7.50, 还更优选至多约7.25, 又更优选至多约7.00, 甚至更优选至多约6.75, 最优选至多约6.50, 并且特别为至多约6.25; 和/或

[0434] -在约 2.00 ± 0.50 、或 2.50 ± 1.00 、或 2.50 ± 0.50 、或 3.00 ± 1.50 、或 3.00 ± 1.00 、或 3.00 ± 0.50 、或 3.50 ± 2.00 、或 3.50 ± 1.50 、或 3.50 ± 1.00 、或 3.50 ± 0.50 、或 4.00 ± 2.50 、或 4.00 ± 2.00 、或 4.00 ± 1.50 、或 4.00 ± 1.00 、或 4.00 ± 0.50 、或 4.50 ± 3.00 、或 4.50 ± 2.50 、或 4.50 ± 2.00 、或 4.50 ± 1.50 、或 4.50 ± 1.00 、或 4.50 ± 0.50 、或 5.00 ± 3.50 、或 5.00 ± 3.00 、或 5.00 ± 2.50 、或 5.00 ± 2.00 、或 5.00 ± 1.50 、或 5.00 ± 1.00 、或 5.00 ± 0.50 的范围内。

[0435] 优选地, 偶氮二甲酰胺重量含量与聚合引发剂重量含量(例如过氧化物重量含量)的比减去金属氧化物粉末重量含量的差值(即([偶氮二甲酰胺wt%]/[聚合引发剂wt%])-[金属氧化物粉末wt%], 所有百分比相对于组合物的总重量)为

[0436] -至少约1.75, 优选至少约2.00, 更优选至少约2.20, 还更优选至少约2.40, 又更优选至少约2.80, 甚至更优选至少约3.20, 最优选至少约3.60, 并且特别为至少约4.00;

[0437] -至多约8.00, 优选至多约7.75, 更优选至多约7.50, 还更优选至多约7.25, 又更优选至多约7.00, 甚至更优选至多约6.75, 最优选至多约6.50, 并且特别为至多约6.25; 和/或

[0438] -在约 2.00 ± 0.50 、或 2.50 ± 1.00 、或 2.50 ± 0.50 、或 3.00 ± 1.50 、或 3.00 ± 1.00 、或 3.00 ± 0.50 、或 3.50 ± 2.00 、或 3.50 ± 1.50 、或 3.50 ± 1.00 、或 3.50 ± 0.50 、或 4.00 ± 2.50 、或 4.00 ± 2.00 、或 4.00 ± 1.50 、或 4.00 ± 1.00 、或 4.00 ± 0.50 、或 4.50 ± 3.00 、或 4.50

±2.50、或4.50±2.00、或4.50±1.50、或4.50±1.00、或4.50±0.50、或5.00±3.50、或5.00±3.00、或5.00±2.50、或5.00±2.00、或5.00±1.50、或5.00±1.00、或5.00±0.50的范围内。

[0439] 优选地,偶氮二甲酰胺与聚合引发剂的摩尔比为至少约16.0,优选至少约17.0,更优选至少约18.0,还更优选至少约20.0,又更优选至少约22.0,甚至更优选至少约24.0,最优选至少约27.0,并且特别为大于约30.0,优选至少30.5;更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;与WO 2019/134842A1相反,WO 2019/134842A1教导了偶氮二甲酰胺与聚合引发剂的摩尔比大于30的组合物遭受高的气味形成以及高的氨排放。

[0440] 优选地,偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约10,优选至少约11,更优选至少约12,还更优选至少约13,又更优选至少约14,甚至更优选至少约15,最优选至少约16,并且特别为至少约16.50、优选约17。优选地,偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约17,优选至少约18,更优选至少约19,还更优选至少约20,又更优选至少约21,甚至更优选至少约22,最优选至少约16,并且特别为至少约23。

[0441] 在根据本发明的可热膨胀组合物的优选的实施方案中,

[0442] -可热膨胀组合物不包含过氧化物,优选根本不包含聚合引发剂,或者当其包含聚合引发剂时,优选为过氧化物,(i)相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂、优选过氧化物的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或(ii)偶氮二甲酰胺与聚合引发剂、优选过氧化物的总重量的摩尔比大于约30.0,优选至少约30.5,更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和/或

[0443] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;和/或

[0444] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约16.50、优选约17并且优选至多约30。

[0445] 在优选的实施方案中,

[0446] -可热膨胀组合物不包含过氧化物,优选根本不包含聚合引发剂,或者当其包含聚合引发剂时,优选为过氧化物,(i)相对于可热膨胀组合物的总重量,聚合引发剂、优选过氧化物的重量含量为至多约4.5wt%,优选至多约4.0wt%,更优选至多约3.5wt%,还更优选至多约3.0wt%,或至多约2.75wt%,又更优选至多约2.5wt%,甚至更优选至多约2.0wt%,最优选至多约1.5wt%,并且特别为至多约1.0wt%;和/或(ii)偶氮二甲酰胺与聚合引发剂、优选过氧化物的总重量的摩尔比大于约30.0,优选至少约30.5,更优选至少约31.0,还更优选至少约31.5,又更优选至少约32.0;和

[0447] -相对于可热膨胀组合物的总重量,金属氧化物粉末的重量含量为至多约0.50wt%;和

[0448] -偶氮二甲酰胺与金属氧化物粉末的重量比为至少约16.50、优选约17并且优选至多约30。

[0449] 根据本发明的可热膨胀组合物在根据VDA 270确定气味特征时释放至多约80ppm氨,优选至多约50ppm氨,还更优选至多约40ppm氨,又更优选至多约30ppm氨,甚至更优选至

多约20ppm氨。

[0450] 本发明的可热膨胀组合物可以用于各种应用,包括但不限于汽车行业、飞机行业、建筑和建造行业。

[0451] 本发明的可热膨胀组合物可以与任何基材一起使用,并且可以用作密封剂或用作将一系列基材粘接在一起的粘合剂。例如,可热膨胀组合物可以用于例如在汽车制造中将金属基材粘接在一起。它可以用于不同基材的粘接,如金属与纤维增强复合材料的粘接。它可以用于如窗户和汽车挡风玻璃中的玻璃的粘接。

[0452] 本发明的另一方面涉及设置有根据本发明的可热膨胀组合物的涂层的基材。优选地,根据本发明的基材包括金属和/或聚合物。基材也可以是有有机片材或复合材料。优选地,根据本发明的基材包括汽车部件。基材的厚度没有特别限制,并且可以随着可热膨胀组合物的应用而变化。优选地,基材的厚度为约500 μm ~约10000 μm 。

[0453] 在另一个实施方案中,可热膨胀组合物可以是用于制造汽车中的密封件和挡板材料。

[0454] 本发明可以用于产生有助于在活化后降低振动和噪音的泡沫。在这方面,增强的和振动阻尼的部件可以具有增加的刚度,这将降低通过汽车底盘共振的固有频率,从而通过使用结合声学产品(conjunctive acoustic product)来减少噪声的传递、阻挡或吸收。通过增加车辆部件的刚度和刚性,可以减小车辆运行中产生并且通过车辆传递的总噪声、振动或两者的振幅和频率。这些泡沫通常具有比发泡结构粘合剂更高的膨胀程度,相对于可热膨胀组合物在其被加热到膨胀活化温度之前的体积,通常为至少约1000vol%、或至少约1500vol%、或至少约2000vol%。

[0455] 本发明的另一方面涉及根据本发明的可热膨胀组合物的体积膨胀方法,所述方法包括将可热膨胀组合物加热至膨胀活化温度的步骤。

[0456] 本发明的另一方面涉及根据本发明的可热膨胀组合物的固化方法,所述方法包括将可热膨胀组合物加热至固化活化温度的步骤。

[0457] 本发明的另一方面涉及一种方法,所述方法包括以下步骤:将可热膨胀组合物的所有成分组合,由可热膨胀组合物成形为部件,优选通过施加热,使可热膨胀性组合物膨胀和固化。

[0458] 本发明的另一方面涉及一种方法,所述方法包括以下步骤:通过优选借由施加热,使根据本发明的可热膨胀组合物膨胀到空腔中,用该可热膨胀组合物填充所述空腔或密封所述空腔。

[0459] 本发明的另一方面涉及一种制品,其包括根据本发明的可热膨胀组合物,将所述组合物加热至其膨胀活化温度和/或固化活化温度,随后冷却至室温。

[0460] 本发明的特别优选的实施方案在下文中汇编为条款1至52:

[0461] 以下实施例进一步说明本发明,但不应理解为限制其范围:

[0462] 一般操作程序:

[0463] 以游离氨计的气味形成如下量化:

[0464] 根据VDA 270-A3实现样品制备和储存条件。将10g样品放入1L试验容器中。将试验容器封闭,并且在80 $^{\circ}\text{C}$ 的预热烘箱中储存2小时。然后,将试验容器从热室中取出,并且在评价前冷却至50 $^{\circ}\text{C}$ 。将试验容器内的空气泵入氨反应管,并且立即读取氨量的值。

[0465] 使用该方法测量平均体积膨胀：

[0466] 通过使用比重天平获得在空气和水中的重量来确定至少3个样品 (25×25×3mm) 的未固化材料体积V1。将未固化材料焙烧 (在190℃下20分钟) ,并且通过使用比重天平获得在空气和水中的重量来确定材料体积V2。使用以下公式获得体积变化% : $[(V2-V1) / V1] \times 100$ 。

[0467] 实施例1 (环氧预聚物) :

[0468] 可热膨胀组合物由以下成分制备：

商品名	化学结构和名称
Kukdo KD214C	固体环氧树脂
Kukdo KD242G	固体环氧树脂
Kukdo YD128	液体环氧树脂
Dyhard UR400	脲
Dyhard 100S	双氰胺
Lotryl20MA08	乙烯丙烯酸甲酯共聚物
滑石	滑石
LSA01	羧基封端的丁二烯丙烯腈橡胶 (CTBN) - 环氧加合物
Extra R	氧化锌 (2 μ m)
Inovox SG	氧化钙 (38 μ m)
氧化镁	氧化镁 (15 μ m)
Cellcom AC7000DB	偶氮二甲酰胺

[0470] 称量所有成分并且在室温下彼此混合,得到以下可热膨胀组合物:

[0471]

[wt%]	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
商品名								
Kukdo KD214C	10.38	10.38	10.38	10.38	10.38	10.38	10.38	10.38
Kukdo KD242G	12.43	12.43	12.43	12.43	12.43	12.43	12.43	12.43
Kukdo YD128	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
Dyhard UR400	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Dyhard 100S	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Lotryl20MA08	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50
滑石	39.64	39.59	39.49	38.69	39.64	36.69	39.64	36.69
LSA01	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Extra R	0.05	0.10	0.20	1.00	-	-	-	-
Inovox SG	-	-	-	-	0.05	3.00	-	-
氧化镁	-	-	-	-	-	-	0.05	3.00
Cellcom AC7000DB	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
摩尔比(ADCA:ZnO)	35.0	17.5	8.8	1.8	-	-	-	-
重量比(ADCA:ZnO)	50.0	25.0	12.5	2.5	-	-	-	-
摩尔比(ADCA:CaO)	-	-	-	-	24.1	0.4	-	-
重量比(ADCA:CaO)	-	-	-	-	50.0	0.8	-	-
摩尔比(ADCA:MgO)	-	-	-	-	-	-	17.4	0.3
重量比(ADCA:MgO)	-	-	-	-	-	-	50.0	0.8
氨(ppm)	5	10	40	40	10	100	15	45
体积膨胀%(在 190°C 下 20 分钟)	670	692	691	897	653	503	649	443

[0472] 通过实施例1-1至1-4(金属氧化物粉末=ZnO)的相互比较证明,当将ADCA:ZnO的重量比从2.5(实施例1-4)增加到50.0(实施例1-1)时,氨的释放从40ppm稳定地减少到5ppm。实施例1-5至1-6(金属氧化物粉末=CaO)以及实施例1-7至1-8(金属氧化物粉末=MgO)证明了类似的趋势。然而,当ADCA:金属氧化物粉末的重量比变得太高时,发泡性劣化(ZnO:897%→670%),即,金属氧化物粉末的所需催化效果不能充分发挥。因此,为了在可接受的发泡性下实现平衡的氨释放,需要适当地调节ADCA:金属氧化物粉末的重量比。

[0473] 实施例2(EVA预聚物):

[0474] 可热膨胀组合物由以下成分制备:

[0475]

商品名	化学结构和名称
Evatane 2805	乙烯乙酸乙烯酯共聚物
Evatane 18-150	乙烯乙酸乙烯酯共聚物
Lotryl35BA40	乙烯丙烯酸丁酯共聚物
Elvaloy 4170P	乙烯丙烯酸丁酯三元共聚物
SR399	二季戊四醇五丙烯酸酯50-70%
Luperox 230XL40	4,4双叔丁基过氧戊酸正丁酯
Omya BL	碳酸钙(填料)
Hikotack P110S	石油烃树脂(增粘剂)
Black pearl	炭黑
Unifoam AZ1035	偶氮二甲酰胺

Extra R	氧化锌 (2μm)
Inovox SG	氧化钙 (38μm)
氧化镁	氧化镁 (15μm)

[0476] 称量所有成分并且在室温下彼此混合,得到以下可热膨胀组合物:

[0477]

商品名	[wt%]	2-0	2-1	2-2	2-3	2-4	2-1a	2-2a	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
Evatane 2805		15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Evatane 18-150		6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Lotryl35BA40		35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Elvaloy 4170P		6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
SR399		0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
Luperox 230XL40		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	4.60	4.60	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Omya BL		16.15	16.05	15.85	15.65	15.25	13.45	13.25	16.05	15.85	15.25	16.05	15.25	13.25
Hikotack P110S		10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Black pearl		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Unifoam AZ1035		9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Extra R		0.10	0.20	0.40	0.60	1.00	0.20	0.40	-	-	-	-	-	-
Inovox SG		-	-	-	-	-	-	-	0.20	0.40	1.00	-	-	-
氧化镁		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	1.00	3.00
摩尔比(Zn:PE)		0.5	1.0	2.1	3.1	5.1	0.45	0.9	-	-	-	-	-	-
摩尔比(ADCA:(PE+Zn))		21.4	16.0	10.6	7.9	5.3	9.7	7.4	-	-	-	-	-	-
摩尔比(ADCA:ZnO)		63.1	31.6	15.8	10.5	6.3	31.6	15.8	-	-	-	-	-	-
重量比(ADCA:ZnO)		90.0	45.0	22.5	15.0	9.0	45.0	22.5	-	-	-	-	-	-
摩尔比(Ca:PE)		-	-	-	-	-	-	-	1.5	3.0	7.5	-	-	-
摩尔比(ADCA:(PE+Ca))		-	-	-	-	-	-	-	13.0	8.1	3.8	-	-	-
摩尔比(ADCA:CaO)		-	-	-	-	-	-	-	21.7	10.9	4.4	-	-	-
重量比(ADCA:CaO)		-	-	-	-	-	-	-	45.0	22.5	9.0	-	-	-
摩尔比(Mg:PE)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1	10.4	31.2
摩尔比(ADCA:(PE+Mg))		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5	2.8	1.0
摩尔比(ADCA:MgO)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.6	3.1	1.0
重量比(ADCA:MgO)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45.0	9.0	3.0
氨(ppm)		5	5	10	25	100	5	6	12	10	110	25	25	300
体积膨胀%(在 190°C 下 20 分钟)		1688	2123	2306	2309	2387	1792	1904	1024	1484	1373	1118	1135	1272
体积膨胀%(在 165°C 下 30 分钟)		n.d.	1292	1788	1978	2145	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

PE=过氧化物; n.d.=未确定;

[0478] 通过实施例2-0至2-4(金属氧化物粉末=ZnO)的相互比较证明,当将ADCA:ZnO的重量比从9.0(实施例2-4)增加到90.0(实施例2-0)时,氨的释放从100ppm稳定地减少到5ppm。实施例2-5至2-7(金属氧化物粉末=CaO)以及实施例2-8至2-10(金属氧化物粉末=MgO)证明了类似的趋势。然而,当ADCA:金属氧化物粉末的重量比变得太高时,发泡性劣化

(ZnO:2387% → 1688%; CaO:1373% → 1024%; MgO:1272% → 1118%)。另外,当ADCA:金属氧化物粉末的重量比变得太高时,ADCA的活化温度不能充分降低,即,金属氧化物粉末的所需催化效果不能充分发挥,并且在更低温度下的发泡性显著劣化(ZnO:2145% → 1292%)。因此,为了在可接受的发泡性下实现平衡的氨释放,需要适当地调节ADCA:金属氧化物粉末的重量比。

[0479] 进一步,如实施例2-1和2-2分别与实施例2-1a和2-2a的比较证明,当将过氧化物的量从2.0wt% (实施例2-1和2-2) 增加到4.6wt% (实施例2-1a和2-2a) 并由此将ADCA:PE的摩尔比从32.4 (实施例2-1和2-2) 降低到14.1 (实施例2-1a和2-2a) 时,发泡性劣化(实施例2-1和2-1a:2123% → 1792%; 实施例2-2和2-2a:2306% → 1904%)。实施例2-1a和2-2a的相互比较证实了该趋势;当ADCA:ZnO的重量比变得太高时,发泡性劣化(1904% → 1792%),即金属氧化物粉末的所需催化效果不能充分发挥。

[0480] 上述实验数据表明,对于包含环氧树脂的组合物以及包含聚烯烃与乙烯(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的混合物作为主要聚合物成分的组合物,存在ADCA/金属氧化物比的对氨形成的有利效果。进一步,数据证明对于不同的金属氧化物(ZnO、CaO、MgO)可以观察到一致的趋势。

[0481] 图1示出ADCA/ZnO比对氨形成的影响。

[0482] 图2示出在ADCA含量为2.5wt%时,ADCA/金属氧化物比对环氧系泡沫中的氨形成的影响(金属氧化物:ZnO(■)、CaO(▲)、MgO(◆))。

[0483] 图3示出在ADCA含量为9.0wt%时,ADCA/金属氧化物比对EVA系泡沫中的氨形成的影响(金属氧化物:ZnO(■)、CaO(▲)、MgO(◆))。由于ADCA的更高绝对浓度(9.0wt%对2.5wt%),图3中的绝对氨浓度高于图2中。

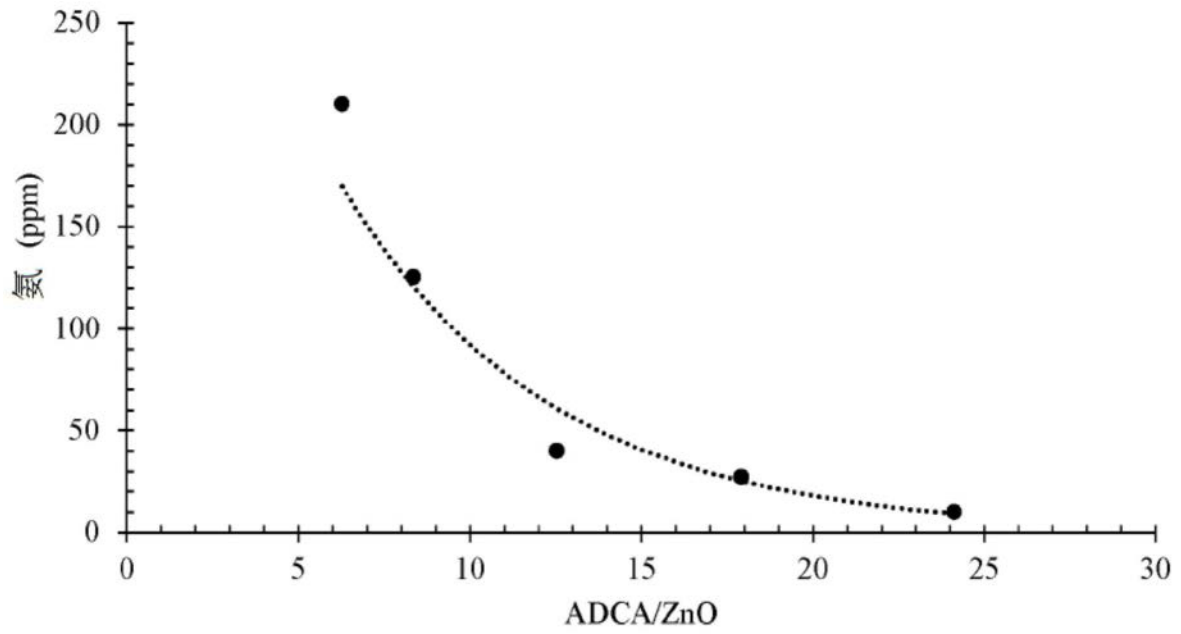


图1

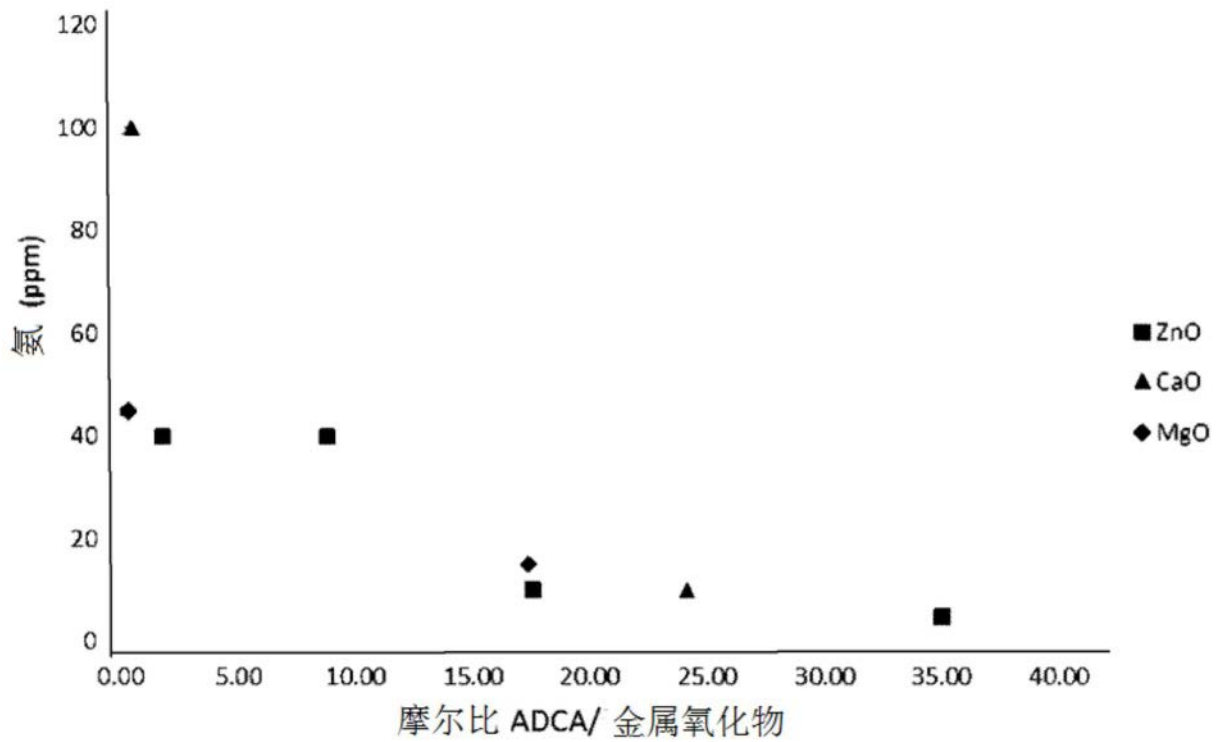


图2

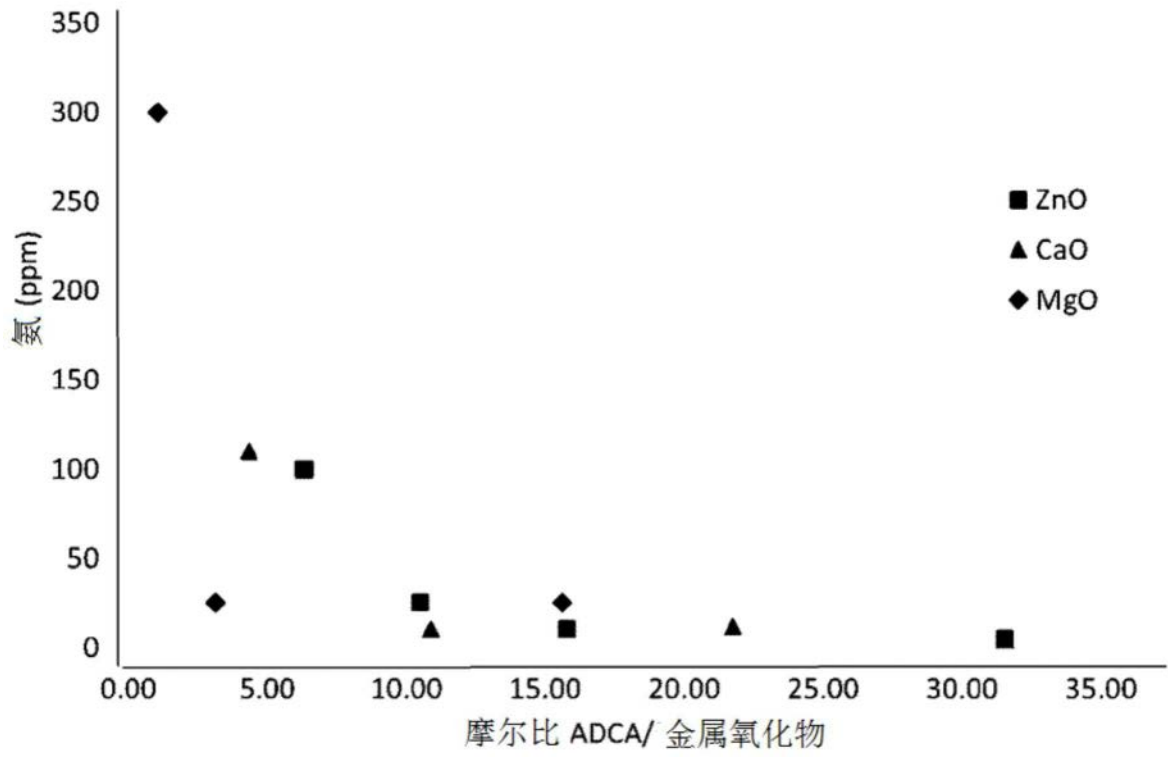


图3