



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 371**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
B60R 13/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06290987 .4**
96 Fecha de presentación : **16.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1867676**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Composición de masilla expansible para el refuerzo estructural de piezas metálicas huecas.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.08.2011

73 Titular/es: **HUTCHINSON**
2, rue Balzac
75008 Paris, FR

72 Inventor/es: **Laborbe, Elise**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

ES 2 363 371 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

Composición de masilla expansible para el refuerzo estructural de piezas metálicas huecas

5 La presente invención se refiere a una composición de masilla expansible o expandida térmicamente que se puede utilizar para el refuerzo estructural de una pieza hueca metálica, un procedimiento de preparación de esta composición, una pieza hueca de ese tipo y un uso de esta composición. La invención se aplica especialmente a paneles de carrocería de vehículos automóviles, aéreos o espaciales.

10 Se conoce la manera de reforzar estructuralmente las piezas metálicas huecas, tales como paneles de carrocería de vehículos automóviles, mediante materiales del tipo de las espumas rígidas. Estos materiales de refuerzo están habitualmente constituidos por composiciones basadas en resinas epoxídicas que se espera sean expansibles bajo el efecto del calor, típicamente a una temperatura de 160° C a 180° C, mediante un agente de hinchado comprendido en las mismas.

15 Entre las principales propiedades buscadas para estas masillas expansibles además de las propiedades de adhesión al metal una vez la composición se ha reticulado y expandido, de resistencia a la cizalladora y de resistencia a compresión se pueden citar su adherencia «en bruto» («tack» en inglés, es decir, la adherencia en estado no endurecido), su resistencia al fluido vertical durante la operación de tratamiento térmico y una baja dureza. Tras la expansión, se busca adicionalmente una tasa de expansión máxima de las masillas expandidas, con celdas cerradas para conseguir una absorción de agua mínima.

20 Más precisamente, estas masillas expansibles están fabricadas habitualmente por dos resinas epoxídicas que son respectivamente líquida y sólida que se mezclan con una resina epoxídica modificada por un elastómero, tal como un caucho de nitrilo (NBR). Por ejemplo, se puede hacer referencia al documento EP-B-1 163 288 para una descripción detallada de una composición que se puede utilizar para una masilla expansible de ese tipo.

Un inconveniente importante de estas composiciones conocidas de masillas expansibles reside en la imposibilidad de obtener simultáneamente para estas:

- 25
- en estado no endurecido, una dureza lo suficientemente reducida que favorezca su aplicación posterior y una adherencia «en bruto» suficiente que favorezca su adhesión a la pared metálica de las piezas huecas destinadas a alojarla, y
 - en estado expandido, una tasa de absorción de agua lo suficientemente reducida.

30 Otro inconveniente de estas composiciones conocidas es que a menudo muestran una gran sensibilidad al tipo de tensioactivo utilizado.

El documento WO-A1-01/42358 divulga una composición de masilla según el preámbulo de la reivindicación 1 anexada a la presente memoria descriptiva.

35 El documento US-A1-2004/0101689 presenta una composición de endurecedor para una resina epoxídica que comprende especialmente un copolímero en bloque de estireno-butadieno-metacrilato de metilo como agente estabilizante.

40 Un objeto de la presente invención es resolver estos inconvenientes, y este objeto se consigue porque el solicitante acaba de descubrir de forma sorprendente que la incorporación a una composición de masilla expansible térmicamente basada en al menos una resina epoxídica, de un copolímero en bloque seleccionado entre el grupo constituido por los copolímeros de fórmula SBM y de fórmula MAM, en las que S, B, M y A designan respectivamente un bloque polimérico obtenido a partir de un monómero vinilaromático, tal como el estireno, un bloque de polibutadieno-1,4, un bloque de polimetacrilato de metilo principalmente sindiotáctico y un bloque de acrilato de butilo, permite obtener una composición que presenta, especialmente en comparación con las composiciones conocidas, en un estado no endurecido, una dureza disminuida y un carácter adherente aumentado con respecto a los materiales metálicos y, en estado expandido, una tasa de absorción de agua reducida, lo que vuelve las composiciones de la invención útiles como refuerzo estructural satisfactorio de una pieza hueca metálica.

45

Se resaltarán que la aptitud de realización optimizada, la mejora en el «tack» masilla / metal y la reducida absorción de agua que se confiere a esta composición de acuerdo con la invención por el(los) mencionado(s) copolímero(s) de bloque(s) se obtienen sin afectar la resistencia al fluido vertical de dicha composición, que es sensiblemente del mismo orden que la obtenida con las composiciones de la técnica anterior.

50 Como monómero vinilaromático del que proviene el bloque S, se puede utilizar por ejemplo el estireno, el alfametilestireno o el viniltolueno. Preferentemente, este bloque S procede del estireno, y aún más preferentemente, este bloque S está constituido por poliestireno.

55 Según una primera realización de la invención, dicho copolímero o al menos uno de dichos copolímeros en bloque responde a la fórmula SBM, en la que S, B y M designan respectivamente un bloque de poliestireno, un bloque de polibutadieno-1,4, y un bloque de polimetacrilato de metilo principalmente sindiotáctico.

De este modo, la composición de acuerdo con esta primera realización de la invención puede comprender un copolímero tribloque de poliestireno polibutadieno-1,4 polimetacrilato de metilo sindiotáctico y, preferentemente, un

copolímero tribloque SBM comercializado por la empresa ARKEMA bajo la denominación Nanostrength®.

De acuerdo con una primera realización de la invención, dicho copolímero o al menos uno de dichos copolímeros en bloque responde a la fórmula MAM, en la que M y A designan respectivamente un bloque de polimetacrilato de metilo principalmente sindiotáctico y un bloque de acrilato de butilo.

5 De este modo, la composición de acuerdo con esta segunda realización de la invención puede comprender un copolímero tribloque polimetacrilato de metilo sindiotáctico poli(acrilato de butilo) polimetacrilato de metilo sindiotáctico y, preferentemente, un copolímero tribloque MAM comercializado por la empresa ARKEMA bajo la denominación Nanostrength®.

10 Ventajosamente, dicha composición de acuerdo con la invención comprende dicho(s) copolímero(s) en bloque según una cantidad (pcr: partes en peso por cien partes de resina(s) epoxídica(s)) comprendida entre 10 pcr y 60 pcr y, aún más ventajosamente, comprenden entre 15 pcr y 30 pcr.

15 De acuerdo con otra característica de la invención, dicha composición comprende al menos una resina epoxídica de tipo líquido (es decir, dicha resina epoxídica o al menos una de dichas resinas epoxídicas es de tipo líquido), pudiendo estar comprendida la relación de masilla de resina(s) epoxídica(s) líquida(s) / resina(s) epoxídica(s) sólida(s) entre 100/0 y 30/70.

Ventajosamente, dicha composición está desprovista de cualquier resina epoxídica de tipo sólido (es decir, dicha o cada resina epoxídica de la composición es de tipo líquido).

20 Se resalta que el uso preferible de acuerdo con la invención de una o de resina(s) epoxídica(s) líquida(s) (es decir, sin resina epoxídica sólida) permite minimizar aún más la dureza y la adherencia en estado no endurecido de dicha composición, de forma que la aptitud de realización optimizada y el «tack» de dicha composición resultan aún más mejorados.

Ventajosamente, dicha composición puede presentar de este modo, en el estado no endurecido, una dureza Shore A que es inferior a 10 y, preferentemente, sensiblemente igual a 0, y un fuerte carácter adherente a temperatura ambiente con respecto a los materiales metálicos, de forma que se adhiere de forma satisfactoria a las piezas huecas metálicas.

25 Preferentemente, dicha o cada resina epoxídica se compone de bisfenol A o F y, aún más preferentemente, dicha o cada resina epoxídica es una resina de diglicidil éter de bisfenol A (« DGEBA » de forma abreviada).

Ventajosamente, dicha composición de acuerdo con la invención puede comprender diferentes tipos de tensioactivos, sin que estos últimos afecten a sus propiedades, y según un ejemplo de realización de la invención, puede estar exenta de tensioactivo.

30 Según otra característica de la invención, dicha composición puede comprender, en estado expandido, celdas cerradas y una tasa de absorción de agua a 180° C que es inferior o igual a 5 %, lo que se traduce ventajosamente por una absorción de agua mínima durante el uso.

Un procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención de dicha composición de masilla expandida comprende:

a) un amasado termomecánico de la composición expansible, que comprende adicionalmente:

35 * un agente de hinchado (por ejemplo del tipo de azodicarbonamida activada, según una cantidad que puede variar entre 1 y 4 pcr),

* un agente de endurecimiento (por ejemplo del tipo de diciandiamida activada, según una cantidad que puede variar entre 5 y 15 pcr), y

40 * una o varias carga(s) mineral(es) según una cantidad total que puede ir de 20 a 80 pcr y que por ejemplo se escogen entre los silicios, la alúmina trihidratada, el hidróxido de magnesio, el caolín, las arcillas, la tiza y sus mezclas;

b) un elaborado de la composición expansible obtenida (por ejemplo por extrusión, inyección, compresión, etc.), a continuación

45 c) una expansión de la composición elaborada, por calentamiento en un horno y al contacto de dicha pieza hueca metálica, por ejemplo, por cataforesis, para obtener la composición expandida.

Se resaltarán que las composiciones de acuerdo con la invención comprenden igualmente, además del dicho agente de hinchado, dicho agente de endurecimiento y dicha o dichas carga(s), todo o parte del resto de ingredientes habitualmente utilizados en las composiciones de masilla expandibles.

50 Una pieza hueca metálica de acuerdo con la invención se rellena con un elemento de refuerzo estructural basado en dicha composición de masilla expandida térmicamente de acuerdo con la invención tal como se ha definido la invención anteriormente.

De acuerdo con otra característica de la invención, dicha pieza hueca puede estar destinada a conformar un panel de carrocería de un vehículo automóvil, aéreo o espacial que se rellena con dicho elemento de refuerzo estructural que en

ese caso puede tomar la forma de una lámina.

Un uso de acuerdo con la invención de dicha composición expansible o expandida se refiere a la fabricación de artículos o semiacabados para el refuerzo estructural y/o aislamiento fónico de piezas huecas metálicas.

5 Las características anteriormente citadas de la presente invención, así como otras, se comprenderán mejor tras la lectura de la descripción siguiente de varios ejemplos de realización de la invención, dados a título ilustrativo y no limitante.

EJEMPLOS

10 Se prepararon cinco composiciones de masilla A, B, C, D y E expansibles no conformes a la invención (es decir, según el estado de la técnica anterior) cada una de las anteriores basadas en una mezcla de dos resinas epoxídicas respectivamente sólida y líquida del tipo «DGEBA» comprendiendo cada una de manera conocida un agente flexibilizante de tipo resina epoxídica «DGEBA » modificada con un caucho de nitrilo (esta resina se comercializa con la denominación «Struktol Polydis 3604»).

15 De manera análoga, se prepararon seis composiciones I1, I2, I3, I4, I5 e I6 expansibles de acuerdo con la invención cada una de ellas basada en una única resina epoxídica líquida y comprendiendo cada una de ellas, en lugar y sustituyendo dicha resina modificada, un copolímero de bloque que responde a la fórmula MAM anteriormente citada y comercializada por ARKEMA bajo la denominación Nanostrength® (tribloque metacrilato de metilo acrilato de butilo metacrilato de metilo).

20 Cada una de estas composiciones A a E e I1 a I6 comprende además especialmente un mismo agente de hinchado constituido por una azodicarbonamida activada, un mismo agente de endurecimiento de tipo de diciandiamida activada y de una misma carga de dilución mayoritariamente a base de silicio y alúmina trihidratada (abreviadamente «ATH») y que adicionalmente comprende una arcilla.

Más precisamente las composiciones A, B, C, D e I1, I2, I3, I4 comprenden igualmente, como tensioactivo, un mismo tensioactivo T1 de tipo poliéter de silicona, mientras que las composiciones E y I5 están exentas de tensioactivo y que la composición 16 comprende un tensioactivo T2 de tipo polibutadieno líquido hidroxilado.

25 Adicionalmente, se ha variado en las composiciones A a E:

- la relación másica de las resinas epoxídicas sólida / líquida (siendo esta relación de 60/40 para las composiciones A, B y E e inversamente de 40/60 para las composiciones C y D), y
- la cantidad de agente de hinchado (bien 3,5 pcr, bien 1,9 pcr).

30 Se prepararon composiciones expansibles A a E e I1 a I6 realizando un mismo procedimiento de amasado termomecánico para cada una de estas composiciones, posteriormente se elaboró cada composición expansible obtenida de esta forma por compresión y recorte a medida.

35 Seguidamente se procedió a la expansión de las composiciones expansibles elaboradas de esta forma por calentamiento en un horno (a temperaturas de aproximadamente 160° C y 180° C). Para cada composición, determinadas muestras se calentaron «libremente» sobre un papel antiadhesivo, y otros en contacto con una chapa ondulada destinada a formar una pieza hueca rellena de la composición expandida correspondiente (estas chapas onduladas están constituidas de acero bruto, galvanizado o electrocincado).

Las composiciones A a E tienen las siguientes formulaciones (pcr: partes en peso por cien partes de resina(s) epoxídica(s)):

Tabla 1:

	A	B	C	D	E
Relación másica de resinas «DGEBA» sólidas / líquidas	60/40	60/40	40/60	40/60	60/40
Agente de hinchado (pcr)	3,5	1,9	3,5	1,9	1,9
Flexibilizante «Struktol Polydis 3604» (pcr)	30	30	30	30	30
Endurecedor (pcr)	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
Cargas minerales (pcr)	61,4	61,4	61,4	61,4	61,4
Tensioactivo T1 (pcr)	2,1	2,1	2,1	2,1	-

40 Las composiciones I1 a I6 de acuerdo con la invención tienen las siguientes formulaciones (pcr: partes en peso por cien partes de resina(s) epoxídica(s)):

Tabla 2:

	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Relación másica de resinas «DGEBA» sólidas / líquidas	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
Agente de hinchado (pcr)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Flexibilizante «Struktol Polydis 3604» (pcr)	-	-	-	-	-	-
Copolímero tribloque MAM en polvo Nanostrength® (pcr)	20	20	20	20	20	20
Endurecedor (pcr)	13,8	13,8	11,4	11,4	13,8	13,8
Cargas minerales (pcr)	61,3	71,8	61,3	71,8	71,8	71,8
	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Tensioactivo T1 o T2 (pcr)	T1 2,1	T1 2,1	T1 2,1	T1 2,1	-	T2 2,1

5

Se procedió a medidas de cada composición A a E y 11 a 16 así preparadas, tanto en estado expansible y no endurecido (densidad inicial, resistencia al fluido vertical en caliente (160° C), dureza Shore A y adherencia «en bruto») como en estado expandido (expansión volumétrica a 160° C y a 180° C, densidad final, tasa de absorción de agua a 160° C y a 180° C).

Para medir la resistencia al fluido vertical, se procedió de la siguiente forma:

10

Se aplicó manualmente y con una presión ligera una muestra de la masilla «bruta» (40 x 40 x 5 mm) sobre una chapa ondulada metálica, y se marcó la posición inicial (p_i) de dicha masa. Posteriormente, se suspendió verticalmente dicha chapa ondulada en una estufa, durante 30 minutos a 160° C. Tras extraerla del horno y tras enfriamiento de la placa así obtenida a temperatura ambiente (23° C), se marcó la posición final (p_f) de la masilla expandida. La resistencia al fluido se mide por el desplazamiento vertical de la masilla durante la etapa de calentamiento: $d = p_f - p_i$ (en mm).

Para medir la dureza Shore A de la masilla «en bruto», se procedió según la norma ISO 868.

15

Para caracterizar el carácter adherente «en bruto» de cada composición con respecto a las chapas onduladas al contacto con las cuales se lleva a cabo la expansión (evaluación del «tack»), se distinguieron cuatro niveles 0, 1, 2 y 3 que representaban respectivamente un carácter muy débil, medio, fuerte y muy fuerte.

Las tablas 3 y 4 siguientes recogen los resultados obtenidos, respectivamente para las composiciones A a E no conformes a la invención y para las composiciones I1 a I6 de acuerdo con la invención.

Tabla 3:

	A	B	C	D	E
Densidad inicial	1,32	1,32	1,31	1,31	1,32
Expansión volumétrica a 160° C (%)	111	100	108	94	78
Densidad final	0,62	0,66	0,63	0,68	0,75
Tasa de absorción de agua a 160° C (%)	13	3	26	10	1
Tasa de absorción de agua a 180° C (%)	32	8	38	35	2
Expansión volumétrica a 180° C (%)	137	119	118	117	90
Resistencia al fluido vertical (d en mm)	7	8	6	8	34

Dureza Shore A «en bruto» (e = 5 mm)	48	45	No se puede medir	6	-
Adherencia «en bruto» a T ambiente (aproximadamente 20° C)	≈ 0	≈	2	2	≈ 0

Tabla 4:

	11	12	13	14	15	16
Densidad inicial	1,21	1,23	1,21	1,24	1,24	1,29
Expansión volumétrica a 160°C (%)	93	99	92	98	127	131
Densidad final	0,62	0,62	0,62	0,62	0,54	0,56
Tasa de absorción de agua a 160° C (%)	3	3	3	3	2	2
Tasa de absorción de agua a 180° C (%)	4	4	3	4	3	3
Expansión volumétrica a 180° C (%)	110	112	110	113	153	166
Resistencia al fluido vertical (d en mm)	7	7	12	7	7	8
Dureza Shore A «en bruto» (e = 5 mm)	No se puede medir	No se puede medir	No se puede medir	No se puede medir	No se puede medir	No se puede medir
Adherencia «en bruto» a T ambiente (aproximadamente 20° C)	3	3	3	3	3	3

5 La tabla 3 muestra que, entre las composiciones A a E no conformes a la invención, únicamente la composición B muestra un equilibrio de propiedades de expansión que se acercan a las deseadas. Se resalta sin embargo que esta composición B presenta una tasa de absorción de agua a 180° C que no es satisfactoria, siendo demasiado alta (igual a un 8 %) así como una dureza Shore A «en bruto» que igualmente es demasiado alta (igual a 45) y una adherencia «en bruto» con respecto a dichas chapas onduladas que resulta insuficiente (de nivel ≈ 0).

10 Se resalta de forma general que ninguna de las composiciones A a E presenta una adherencia «en bruto» satisfactoria con respecto a dichas chapas onduladas, ni una dureza Shore A «en bruto» media satisfactoria lo suficientemente pequeña (es decir, cercana a 0) ni, al mismo tiempo, propiedades de absorción de agua satisfactorias (es decir, una absorción mínima).

La tabla 4 muestra que todas las composiciones 11 a 16 de acuerdo con la invención presentan no solamente propiedades de expansión satisfactorias, adicionalmente, en comparación con las composiciones A a E:

15 — una adherencia «en bruto» netamente aumentada (siempre de nivel 3, es decir, máxima), lo que es testigo de una adhesión mejorada de la masilla de acuerdo con la invención con respecto al material metálico que entra en contacto con ella,

- una dureza Shore A «en bruto» minimizada (del orden de 0), lo que representa una mejora significativa de la aptitud de realización de las composiciones 11 a 16 y cualquiera que sea el procedimiento de elaborado empleado,
- una tasa de absorción de agua netamente reducida tanto a 160° C como a 180° C (esta tasa es, en promedio, del 3 % para las composiciones 11 a 16, frente a 10,6 % y 23 % para las tasas promedio de las composiciones A a E a 160° C y a 180° C, respectivamente, es decir una reducción promedio de estas tasas para las composiciones 11 a 16 que es igual o superior a un 70 %), y
- un fluido vertical conservado (similar o incluso inferior al de las composiciones A a E).

5

10

En particular, es evidente a partir de estas tablas 3 y 4 que la composición I5 de acuerdo con la invención que está exenta de tensioactivo presenta, en comparación con la composición E no conforme a la invención que está igualmente exenta de tensioactivo:

- una tasa de expansión muy superior a la de esta composición E (superior a 63 % a 160° C y superior a 70 % a 180° C),
- un fluido vertical muy reducido con respecto al de la composición E (disminuido en cerca de un 80 %),

15

- una adherencia «en bruto» netamente mejorada con respecto al material metálico de las chapas onduladas (nivel 3 en lugar de ≈ 0), y
- una tasa de absorción de agua que se encuentra sensiblemente conservada con respecto a la de dicha composición E (tanto a 160° C como a 180° C).

20

Es igualmente evidente a partir de la tabla 4 que la naturaleza del tensioactivo utilizado (por ejemplo silicona poliéter o polibutadieno líquido) no influye prácticamente en las propiedades de las composiciones de acuerdo con la invención, como demuestran el conjunto de propiedades de expansión, de absorción de agua, de resistencia al fluido vertical, de dureza y de adherencia de la composición 16 en comparación con las de las composiciones I1 a I4.

25

Finalmente, se resalta que la asociación entre una única resina epoxídica específicamente líquida al copolímero tribloque de fórmula MAM o SBM según la invención permite especialmente minimizar la dureza «en bruto» y maximizar la adherencia «en bruto» de las composiciones de acuerdo con la invención con respecto a dicho material metálico, lo que vuelve a estas últimas particularmente ventajosas para el refuerzo estructural de piezas metálicas huecas, tales como paneles de carrocería de vehículos automóviles, aéreos o espaciales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de masilla expansible o expandida térmicamente que se puede utilizar para el refuerzo estructural de una pieza hueca metálica, estando dicha composición basada en al menos una resina epoxídica, **caracterizada porque** dicha composición comprende igualmente al menos un copolímero en bloque seleccionado entre el grupo constituido por los copolímeros de fórmula SBM y de fórmula MAM, en las que S, B, M y A designan respectivamente un bloque polimérico mayoritariamente obtenido a partir de un monómero vinil aromático, tal como el estireno, un bloque polimérico mayoritariamente obtenido a partir de butadieno, un bloque de polimetacrilato de metilo principalmente sindiotáctico y un bloque polimérico mayoritariamente obtenido a partir de un acrilato de butilo.
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende dicho(s) copolímero(s) en bloque según una cantidad (pcr: partes en peso por cien partes de resina(s) epoxídica(s)) comprendida entre 10 pcr y 60 pcr.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** comprende dicho(s) copolímero(s) en bloque según una cantidad comprendida entre 15 pcr y 30 pcr.
- 15 4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende al menos una resina epoxídica de tipo líquido, estando comprendida la relación másica de resina(s) epoxídica(s) líquida(s) / resina(s) epoxídica(s) sólida(s) entre 100/0 y 30/70.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** está desprovista de resina epoxídica de tipo sólido.
- 20 6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** dicha o cada resina epoxídica es una resina procedente de bisfenol A o F.
7. Composición de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada porque** dicha o cada resina epoxídica es una resina de diglicidil éter de bisfenol A o F.
8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** está desprovista de tensioactivo.
- 25 9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** presenta, en el estado no endurecido, una dureza Shore A que es inferior a 10 y, preferentemente, sensiblemente igual a 0.
10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** resulta adherente, con respecto a materiales metálicos a temperatura ambiente y en estado no endurecido.
- 30 11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende, en estado expandido, celdas cerradas y una tasa de absorción de agua a 180° C que es inferior o igual a 5 %.
12. Procedimiento de fabricación de una composición expandida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** comprende:
- 35 — un amasado termomecánico de la composición expansible, que comprende adicionalmente un agente de hinchado, un agente de endurecimiento y una o varias carga(s) mineral(es),
- una elaboración de la composición expansible obtenida, seguido por
- una expansión por calentamiento de la composición elaborada al contacto de dicha pieza hueca metálica, para obtener la composición expandida.
- 40 13. Pieza hueca metálica rellena con un elemento de refuerzo estructural basado en una composición de masilla expandida térmicamente **caracterizada porque** dicha composición es de la forma definida en una de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Pieza hueca según la reivindicación 13, **caracterizada porque** está destinada a conformar un panel de carrocería de un vehículo automóvil, aéreo o espacial que se rellena con dicho elemento de refuerzo estructural que tiene la forma de una lámina.
- 45 15. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la fabricación de artículos o semiacabados para el refuerzo estructural y/o aislamiento fónico de piezas huecas metálicas.