

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 887**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08J 9/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02796653 .0**

96 Fecha de presentación: **17.12.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1456286**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Sistemas expandibles a base de resina epoxi modificadas con polímeros termoplásticos**

30 Prioridad:
21.12.2001 DE 10163253
21.12.2001 DE 10163248
06.12.2002 US 431228 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.09.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**MÜNZ, Xaver;
LEEB, Thomas;
AGARWAL, Rajat, K.;
FERGUSON, Gregory, A. y
PUCKETT, Michael**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 386 887 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).

DESCRIPCION

Sistemas expandibles a base de resina epoxi modificadas con polímeros termoplásticos

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición termoestable expandible de un componente, que produce espuma y cura a una temperatura relativamente baja (por ejemplo, aproximadamente 135°C). La composición termoestable de la presente invención comprende un polvo de polímero termoplástico que tiene una estructura núcleo-corteza que ayuda a promover la expansión de la composición cuando es calentada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es un hecho conocido que un gran número de industrias, por ejemplo la industria del automóvil, requiere piezas que sean a la vez resistentes y ligeras de peso. Una tentativa para lograr este equilibrio entre la resistencia y el peso mínimo utiliza piezas huecas construidas de hojas de metal relativamente delgadas. Sin embargo, las piezas de metal huecas se deforman fácilmente. En consecuencia, como es también conocido, la presencia de espuma estructural en las cavidades de las partes huecas, puede mejorar la resistencia y rigidez de dichas piezas. Para las piezas planas del cuerpo del automóvil como por ejemplo las puertas, los techos, el portón del maletero, o la tapa del capó, es ya conocido el aumentar la rigidez y dureza de dichas piezas mediante láminas de unión ("patches") (parches") basadas en resinas de epoxi o poliuretano, expandibles o no expandibles, sobre dichas piezas. Generalmente, dichas espumas son o bien materiales de espuma metálica o están preparadas a partir de formulaciones que comprenden una resina termoestable como por ejemplo una resina epoxi, un agente de soplado y agentes de relleno y de refuerzo, como por ejemplo, microesferas huecas de vidrio. De preferencia, estas espumas tienen una densidad de aproximadamente 0,30 - 0,65 g/cm³ (aproximadamente 20-40 lb/ft³) y son capaces de resistir el calor en exceso de 175 °C, con mayor preferencia en exceso de 200 °C. Los ingredientes opcionales incluyen, agentes de curado, auxiliares de proceso, estabilizadores, colorantes, y absorbedores de UV.

Cuando los miembros estructurales de la carrocería del automóvil están reforzados con resinas termoestables expandibles, las resinas se someten a un curado, frecuentemente a la temperatura de horneado de la carrocería del automóvil en el proceso de recubrimiento con pintura. Sin embargo, estas temperaturas de horneado son relativamente bajas y la estructura de la carrocería del automóvil puede tener manchas frías que además inhiben que la carrocería del automóvil alcance la temperatura plena de horneado, evitando que algunas espumas termoestables se expandan completamente. Adicionalmente, la temperatura dentro de un horno de secado de pintura tiende más bien a ser desigual (por ejemplo, la temperatura cerca del suelo puede ser significativamente más baja que la temperatura cerca del techo, dando a entender que las partes de espuma termoestables localizadas relativamente bajas en la carrocería del vehículo pueden estar expuestas solamente a una temperatura relativamente baja). Por lo tanto existe una necesidad de composiciones termoestables que tengan unos altos grados de expansión incluso a bajas temperaturas.

La patente EP-A- 0 798 062 propone unos componentes estructurales de material de espuma metálica, en donde el material de espuma metálica está producido a partir de un polvo metálico y un agente de soplado y está opcionalmente formado entre masivos componentes metálicos de chapa, en una prensa a altas temperaturas y altas presiones. Dicho proceso es adecuado solamente para componentes estructurales de gran tamaño que están producidos separadamente fuera de la línea de montaje de un vehículo a motor y a continuación se introducen en la cadena normal de montaje. La incorporación de materiales espumantes de espuma metálica no es posible en las condiciones del proceso de una línea normal de montaje de vehículos.

La patente US-A- 4. 978. 562 describe un dintel de refuerzo de una puerta, específicamente ligero de peso, de un material compuesto que comprende una tubería metálica que está parcialmente llena con un polímero específicamente ligero de peso con una estructura celular. Se propone mezclar las resinas termoestables basadas en resinas epoxi, resinas de ésteres vinílicos, resinas de poliéster no saturado y resinas de poliuretano con los correspondientes agentes de curado, rellenos y agentes formadores de células en una extrusionadora, curar esta mezcla formando un núcleo e introducirlo dentro de la tubería metálica de forma que el núcleo quede fijado en la tubería mediante fuerzas de fricción o mecánicamente. Alternativamente, el núcleo de polímero puede producirse por colada de un material polimérico líquido o similar a una pasta, y comprimido dentro de la tubería. No se describen el reactivo, el termoendurecido y los artículos formados por la expansión térmica.

La patente US-A-4.769.391 describe un inserto compuesto preformado, para ser insertado dentro de un cuerpo hueco estructurado. Este inserto comprende un gran número de gránulos termoplásticos de una mezcla de una resina termoplástica y de microperlas huecas expandibles, no expandidas, y una matriz de poliestireno expandido que sostiene los gránulos antes mencionados. La resina termoplástica de los gránulos puede ser aquí un termoplástico, como por ejemplo un poliéster termoplástico, o puede ser una resina epoxi termoestable. Después de la inserción del componente dentro del cuerpo hueco para ser llenado, el componente estructural se calienta a una temperatura que tiene por efecto la "evaporación" del poliestireno expandido - evaporación significa aquí la

descomposición del poliestireno expandido en una película fina o negro de carbón -. Al mismo tiempo, los granos granulados del termoplástico se expanden y curan, cuando es apropiado, permaneciendo los espacios huecos de gran o pequeño tamaño entre las partículas de gránulos expandidos individualmente, en función del grado de expansión de los gránulos.

5 De manera análoga, las patentes US-A-4.861.097 y US-A-4.901.500 describen específicamente dinteles de compuesto de bajo peso de polímeros espumados, y estructuras metálicas para el refuerzo de las puertas del vehículo. De acuerdo con esta doctrina, el componente del núcleo de polímero se forma en primer lugar produciendo un material líquido o similar a una pasta, el cual se inyecta a continuación o se vierte en una estructura similar a un canal, y a continuación, se cura. Seguidamente, este componente del núcleo curado se introduce dentro de la
10 estructura del cuerpo hueco metálico. Alternativamente, el núcleo puede ser preformado o precolado por moldeo por inyección, y a continuación se inserta en el espacio hueco.

La patente WO 89/08678 describe un procedimiento y composiciones para reforzar elementos estructurales, siendo el material de refuerzo polimérico un sistema epoxi de dos componentes, en el cual el primer componente es una
15 composición similar a una pasta a base de resinas epoxi, y el segundo componente es una mezcla de relleno, un pigmento coloreado y un agente líquido de curado con una consistencia similar a una pasta. Los dos componentes se mezclan directamente antes de que la estructura hueca se llene con el material de refuerzo, se introduce en la estructura del cuerpo hueco y se cura, siendo posible que la estructura del cuerpo hueco se someta opcionalmente a un precalentamiento.

20 La patente 96/37400 describe una estructura de refuerzo en forma de W, la cual comprende un material resinoso térmicamente expandible, y se introduce antes del curado, dentro de un cuerpo hueco para ser reforzado. La matriz polimérica de refuerzo comprende de preferencia un sistema de un solo componente, un sistema similar a una pasta que comprende una resina epoxi, un caucho acrilonitrilo/butadieno, rellenos, perlas de vidrio de alta resistencia, un
25 agente de curado, un acelerador y un agente de soplado a base de un compuesto azoico o un compuesto de hidrazida.

La patente WO 98/15594 describe productos espumados para emplear en la industria del automóvil, los cuales están basados de preferencia en sistemas líquidos, sistemas epoxi de dos componentes, en los cuales un componente
30 comprende una resina epoxi líquida y carbonatos o bicarbonatos metálicos, y el otro componente comprende pigmentos, opcionalmente perlas huecas, y ácido fosfórico. Cuando los dos componentes se mezclan, estas composiciones curan con formación de espuma. Los empleos para el refuerzo o rigidez de estructuras huecas no está descrito.

35 Los materiales poliméricos de las referencias mencionadas más arriba, o bien no son adecuados para la producción de piezas moldeadas preformadas que se expanden térmicamente calentando en un momento posterior en el tiempo y son por ello termoestables, o si son adecuados para esto, tienen por regla general una superficie muy pegajosa que conduce a la contaminación de las áreas almacenadas, y por otra parte se pegan el polvo y la suciedad. Además, la superficie pegajosa de estas piezas moldeadas impide la manipulación y en particular el
40 almacenamiento, por ejemplo, el apilado de varios componentes uno encima de otro. Por esta razón, las piezas moldeadas de referencia están provistas de una película protectora que se elimina inmediatamente antes del uso. Sin embargo, estas películas protectoras hacen que la producción y el empleo de estas piezas moldeadas sea más caro, y además la película protectora debe eliminarse después de ser retirada, lo cual ocasiona unos costes adicionales.

45 Para reducir la pegajosidad de la superficie de dichas piezas moldeadas, la patente WO 00/52086 propone la producción de artículos termoestables de forma térmicamente expandibles, a partir de una mezcla que comprende por lo menos una resina reactiva sólida, por lo menos una resina reactiva líquida, por lo menos una resina reactiva que tenga una acción flexibilizadora y agentes de curado y/o aceleradores o agentes para el soplado. Estos artículos conformados son adecuados para dar rigidez y/o reforzar las construcciones metálicas de pared delgada y para dar
50 rigidez a las construcciones metálicas huecas de poco peso. Comparados con los conocidos artículos conformados termoestables, térmicamente expandibles, los artículos conformados de acuerdo con la doctrina de esta especificación se distinguen por una mayor estabilidad dimensional en estado no curado y por la poca pegajosidad de la superficie. Las propiedades de procesabilidad y estabilidad dimensional se logran mezclando resinas epoxi de diferente punto de fusión. Sin embargo, por ejemplo, una reducida pegajosidad de la superficie puede lograrse sólo con un intervalo de temperatura de límites muy estrechos, de manera que una formulación que en efecto no sea pegajosa en invierno, tiene una superficie muy pegajosa en verano. Además, este procedimiento requiere el empleo de grandes cantidades de resinas caras y de sistemas de curado caros. Para una producción económica de dichos artículos conformados expandibles mediante el procedimiento de moldeo por inyección en particular, tienen lugar
55 una y otra vez, inconvenientes en la producción y manipulación, lo cual es indeseable para la fiabilidad del procedimiento de producción.

La patente US-A- 4444818 describe, un cuerpo laminado adhesivo termoestable que se construye a partir de una capa de resina termoestable en forma de un "prepreg" ("preimpregnado") y en el cual se integra un material de
65 refuerzo. Esta especificación propone además una fijación en una cara del prepreg de un material tubular aplanado

que puede recuperar su forma tubular original cuando el cuerpo laminado de refuerzo se calienta. El cuerpo prepreg laminado puede comprender dos diferentes capas de resina termoestables. Las resinas epoxi están propuestas como aglutinantes para las capas termoestables del prepreg. El cuerpo tubular o con una forma similar a unos pantalones se dice aquí que está hecho de polietileno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, polipropileno, poliestireno ó PVC ó también de goma nitrilo. El procedimiento de fabricación de dichos cuerpos laminados de refuerzo es caro.

La patente EP-A-230666 describe un procedimiento para la producción de una composición termoestable de un componente, que forma por calentamiento un sistema de red interpenetrante (IPN) de uretano-epoxi-silicona .

La especificación en cuestión propone la fabricación a partir de estas composiciones, de cuerpos metálicos laminados de refuerzo ("parches") que se adhieren directamente a las superficies metálicas que contienen aceites, como por ejemplo las hojas de acero aceitadas. Se dice que la IPN se forma aquí mediante un compuesto poliepóxido, un agente de curado de poliamina bloqueada y un prepolímero de poliuretano de cadena prolongada, en el cual algunos grupos isocianato del prepolímero están bloqueados con un polisiloxano con funciones hidroxilo.

La patente EP-A-297036 describe un cuerpo laminado que comprende un soporte, por ejemplo un tejido de fibra de vidrio aglutinado con resina, al cual se aplica una capa de resina termoestable. Para proteger la superficie de resina pegajosa, está prevista una cubierta en forma de película de un material que se contrae bajo la acción del calor. Esta película debería estar provista de ranuras que se ensanchan para abrirse después de un tratamiento térmico, de manera que queda expuesta una parte de la superficie pegajosa. Se dice que por este medio ya no es necesario despegar la película protectora antes de la aplicación del cuerpo laminado. No se da ninguna información respecto a la composición de la capa de resina pegajosa.

La patente EP-A-376880 describe la disposición de un cuerpo laminado para cuerpos planos rígidos que comprende una capa de soporte de un material de resina sintética curable a la cual se aplica un material de refuerzo aglutinado a la misma o incrustado en la misma. Además se aplica una capa adhesiva que comprende un material curable de resina sintética proporcionado opcionalmente con rellenos y otros aditivos y se aplica a la capa soporte mirando al cuerpo al que hay que dar rigidez. Para lograr el efecto de refuerzo mayor posible sin deformación del cuerpo planar (hoja metálica), la capa de adhesivo debería tener un módulo de elasticidad más alto después del curado de la resina sintética, que el material de resina sintética curado de la capa soporte, y al mismo tiempo, la capa soporte y la capa de adhesivo en estado curado deberían tener por lo menos aproximadamente el mismo coeficiente de expansión térmica que el cuerpo planar al que hay que dar rigidez. La capa soporte aquí debe comprender un tejido de fibra de vidrio y una mezcla de resinas epoxi líquidas y resinas epoxi sólidas y agentes de curado, y la capa adhesiva debería comprender substancialmente resinas sintéticas autoadhesivas termoestables, y se construye de manera similar tanto si es a partir de resinas epoxi líquidas como si es a partir de resinas sólidas, así como también de agentes de curado y rellenos. La patente EP-A-298024 describe de manera similar un procedimiento para dar rigidez a hojas metálicas y artículos conformados de plástico con ayuda de un cuerpo plano para dar rigidez, de una única capa o de múltiples capas, en el cual por lo menos una capa comprende una resina sintética que cura bajo la acción del calor. Este cuerpo para dar rigidez debería aquí estar sometido inicialmente a un primer tratamiento térmico, durante el cual por lo menos una superficie del cuerpo rígido se vuelve pegajosa como resultado de este primer tratamiento térmico. El cuerpo para dar rigidez debe entonces aplicarse con la superficie pegajosa al elemento al cual hay que dar rigidez y el cuerpo para dar rigidez debe someterse a continuación a un segundo tratamiento térmico, hasta que todas las capas del cuerpo al que hay que dar rigidez han curado. Se ha propuesto que una capa del cuerpo de refuerzo sea construida a partir de las resinas epoxi termoestables y opcionalmente comprende un tejido de fibra de vidrio. Un adhesivo basado en epóxido, de fusión en caliente, posiblemente basado en poliuretano o copoliéster se propone como segunda capa la cual debe volverse pegajosa durante el primer tratamiento térmico. Alternativamente, esta etapa debería comprender una película que se encoge por acción del calor de manera que una capa pegajosa queda expuesta después del encogimiento.

La patente WO 95/27000, describe una composición curable moldeable por inyección, para el refuerzo de chapas metálicas duras y delgadas, o placas. La composición se construye a partir de resinas termoestables, microperlas huecas expandibles, y material de refuerzo en partículas de fibras de vidrio molidas, fibras de carbono molidas y mezclas de los mismos. Como composiciones de resinas termoestables se proponen diferentes resinas epoxi basadas en glicidiléteres, glicidilésteres y glicidilaminas.

La patente CA-A-2241073 describe un laminado para dar rigidez y reforzar películas, para substratos rígidos, de pared delgada. De acuerdo con la doctrina de esta especificación el polímero debería curar con expansión en un horno de lacado y con ello aglutinarse íntimamente con la superficie interna del substrato de base que hay que reforzar. No se da ninguna información con respecto a la composición aglutinante en esta especificación.

La patente WO-A-01/46290 describe composiciones que comprenden un agente de curado, un acelerador, un agente de soplado, resinas epoxi, un polvo de polímero termoplástico y rellenos.

Las patentes JP-A-07/088997 y JP-A-07/256808 describen composiciones que comprenden una resina epoxi, una resina termoplástica en polvo, un agente de expansión, un agente de curado y un plastificante (relleno).

La patente US-A-2 965 586 describe una composición que comprende una resina epoxi, un polímero termoplástico en polvo (PVC), una amina de curado, un agente de soplado y un relleno.

5 La patente EP-A-0 500 009 describe una composición que comprende una resina epoxi, una resina termoplástica en polvo libre de halógeno, un agente latente de curado, un agente espumante y un relleno.

Como puede deducirse de las referencias descritas más arriba, los cuerpos laminados de refuerzo en forma de chapa o en forma de bastidor, están substancialmente limitados a los sistemas basados en resinas epoxi y sistemas basados en poliuretanos. Estos, por regla general, comunican el efecto requerido de rigidez, pero no satisfacen la demanda de una base química que sea industrialmente higiénica y aceptable en términos de salud. Los sistemas de poliuretano reactivo como norma general contienen todavía residuos de diisocianatos monoméricos. Por esta razón, los lugares de trabajo en donde se emplean dichas composiciones deben equiparse apropiadamente con un equipo de expulsión de gases, con el fin de ser capaces de proteger a las personas empleadas en estos lugares de trabajo, de la exposición a los isocianatos. En el caso de los sistemas basados en resinas epoxi, la estabilidad dimensional de los componentes se determina por la composición de la mezcla de resina epoxi. El ajuste de la dureza del cuerpo laminado en el estado no curado se determina mediante la naturaleza y contenido relativo de la resina epoxi sólida, semisólida y líquida. La (deseada) pegajosidad sobre las hojas metálicas con aceite y la resistencia al lavado mediante varios procedimientos líquidos durante la producción de la carrocería del vehículo se determina también mediante éstos. Altos contenidos de resinas epoxi líquidas de bajo peso molecular han sido requeridos hasta ahora para composiciones de cuerpo laminado pegajoso. Como es ya conocido, estas resinas epoxi líquidas comprenden compuestos epóxido de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 700. El empleo de dichas composiciones epoxi es indeseable por razones de higiene industrial, dado que estos compuestos epóxido de bajo peso molecular pueden causar reacciones alérgicas o de sensibilidad en contacto con la piel. Dichos cuerpos laminados no curado con un alto contenido de epóxidos líquidos tienen además una buena adhesión a los substratos a los que hay que dar rigidez, pero no son muy resistentes a los líquidos de proceso como por ejemplo los baños de lavado y limpieza, los baños de fosfatado y conversión, y el de electro-lacado por inmersión, y en particular los líquidos de lavado se aplican bajo una alta presión y a temperaturas de hasta 75 °C. Además dichos cuerpos laminados son muy flexibles y por lo tanto no son muy estables dimensionalmente y se pueden apilar solamente con un envasado específico caro.

Existe pues la necesidad de disponer de composiciones basadas en una resina expandible, adecuada para aumentar la resistencia y la rigidez de partes huecas, o la rigidez de piezas planas.

35 RESUMEN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar piezas moldeadas no pegajosas para refuerzo, y/o de hojas metálicas para dar rigidez, o cuerpos huecos metálicos, los cuales,

- 40 - son termoestables,
- son térmicamente expandibles
- son efectivos para dar rigidez y/o reforzar las estructuras metálicas de pared delgada
- pueden ser colados en el proceso de moldeo por inyección a bajas temperaturas, de preferencia sobre un soporte,
- 45 - son dimensionalmente estables hasta 50 °C después del moldeo por inyección,
- pueden ser transportados sin un envase caro,
- no son caros y son fáciles de fabricar, tanto si se trata de una composición como si se trata a de una pieza moldeada.

Otro objeto de la presente invención comprende la provisión de cuerpos de múltiples capas, cuerpos laminados planos construidos desde por lo menos una capa de aglutinante termoestable y por lo menos una capa de agentes de refuerzo, comprendiendo la capa de aglutinante por lo menos una resina epoxi reactiva líquida en una cantidad de poca importancia, opcionalmente un agente flexibilizador, opcionalmente un diluyente reactivo y por lo menos un polvo de polímero termoplástico finamente dividido, que tiene una estructura núcleo-corteza, un agente de curado y/o un acelerador, un agente de soplado y fibras a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster. "Cuerpos planos" o "componentes de estructura plana" en el contexto de esta solicitud incluyen no solamente estructuras completamente planas sino que también incluyen estructuras de vehículos que incluyen partes ligeramente curvadas o dobladas, como por ejemplo en puertas, techos, portones de maleteros, capós de motor, y similares.

En otra versión, la presente invención proporciona una composición termoestable expandible de un componente para curado a baja temperatura. La composición se expande de preferencia hasta por lo menos aproximadamente un 190% de su volumen inicial (es decir, tiene una expansión de por lo menos aproximadamente un 90% comparado con el volumen inicial) y cura a temperaturas tan bajas como aproximadamente 135 °C. La composición termoestable expandible de un componente contiene una resina epoxi y emplea un polvo de polímero termoplástico

que tiene una estructura núcleo-cápsula (con mayor preferencia un polvo acrílico, particularmente polvo con una estructura núcleo-cápsula) para facilitar o potenciar la deseada expansión mientras la composición se cura. Los inventores han descubierto inesperadamente que la adición de polvo de polímero termoplástico que tiene una estructura núcleo-cáscara proporciona nuevas propiedades a la composición y a la espuma termoestable de acuerdo con la presente invención.

Adicionalmente, la composición termoestable de la presente invención no requiere la producción de un producto intermedio especial para su incorporación en la composición termoestable. La composición termoestable de la presente invención tiene también una dureza mayor comparada con la técnica anterior, la cual mejora la capacidad de manipulación de la composición. La pegajosidad de la composición termoestable puede variar en función de los requisitos de la aplicación. Además, la mayor dureza permite la producción de la composición termoestable no expandida en forma de un polvo, bolitas, u otra forma que sea no-bloqueante.

Cuando la composición termoestable de la presente invención se emplea para reforzar o rellenar los miembros estructurales, como por ejemplo los que se encuentran en los automóviles, el termoestable espumado resultante tiene tanto una alta resistencia como un bajo peso si se compara con la técnica anterior. En dichas aplicaciones, la composición termoestable de la presente invención permite a los diseñadores reducir el peso de ciertas piezas mientras mantiene la rigidez y la resistencia estructural.

La composición termoestable expandible de la presente invención puede diseñarse o formularse como "dimensionalmente estable", lo cual significa que una parte formada o moldeada de la resina está libre de pegajosidad y mantiene la forma deseada en las condiciones normales de manipulación. La resina puede producirse así en forma de un polvo que fluye libremente o en forma de bolitas, o puede estar producida en forma de un bloque, de una cinta, de una banda, de un cilindro, o de otra forma.

Los artículos conformados térmicamente expandibles se fabrican de preferencia mediante procedimientos de moldeo por inyección a bajas presiones y a bajas temperaturas.

La presente invención proporciona también un procedimiento para dar rigidez y/o reforzar los componentes estructurales de la carrocería del vehículo, el cual procedimiento comprende los siguientes pasos de proceso esenciales.

En un primer paso, los constituyentes aglutinantes mencionados más arriba se mezclan homogéneamente a temperaturas por debajo de los 110 °C y la mezcla se transfiere a continuación a una unidad de moldeo por inyección. Este aglutinante se inyecta en un molde de inyección a temperaturas desde 60 °C hasta 110 °C, de preferencia a temperaturas de 70 °C a 90 °C, bajo condiciones controladas de temperatura. Este molde contiene opcionalmente un soporte de material metálico o termoplástico sobre el cual se inyecta el aglutinante expandible. El molde se enfría a continuación a temperaturas por debajo de 50 °C y se libera del molde la superficie del aglutinante expandible que no es pegajoso, de forma que los artículos formados expandibles pueden ser envasados sin un gasto especial e incluso resisten sin problemas los largos transportes en verano a países del sur, sin que sea necesario el empleo de camiones refrigerados.

Para el empleo final la pieza moldeada expandible se introduce y se fija en el substrato metálico plano o dentro del espacio hueco al que se quiere dar rigidez, por ejemplo una carrocería de vehículo. Durante el subsiguiente proceso de calefacción en los hornos de secado del lacado, la carrocería del vehículo se lleva a temperaturas entre 110 °C y 200 °C, y durante este calentamiento el volumen del artículo formado se expande desde un 50 hasta un 300 % y la matriz de la resina reactiva cura formando un termoestable.

La presente invención proporciona así también el empleo de artículos formados expandibles para dar rigidez y reforzar los componentes de chapas metálicas planas y/o estructuras metálicas huecas, en particular componentes huecos de la carrocería del vehículo, como por ejemplo los bastidores de carrocerías de vehículos, soportes de carrocerías de vehículos, columnas de carrocerías de vehículos y juntas y huecos más anchos entre los componentes de la carrocería del vehículo, en la fabricación de automóviles.

La presente invención proporciona también un procedimiento para dar rigidez o para reforzar los componentes estructurales planos de metal o de plástico, el cual comprende los siguientes pasos de procedimiento esenciales:

- a) mezclado de los constituyentes aglutinantes a temperaturas por debajo de 110 °C,
- b) extrusión del aglutinante a temperaturas desde 60 °C hasta 110 °C, de preferencia desde 70 °C hasta 90 °C, opcionalmente sobre una estructura similar a una hoja textil o a una cinta metálica,
- c) aplicación opcional de una película protectora a la capa de aglutinante

Los cuerpos laminados producidos de esta forma pueden opcionalmente ser almacenados temporalmente o transportados al usuario final, por regla general, el fabricante de automóviles. Se retira la película protectora opcionalmente presente, de la capa de aglutinante, el cuerpo laminado se aplica a continuación al componente estructural que hay que reforzar o al que hay que dar rigidez, y el curado del aglutinante se efectúa a temperaturas

entre 110 °C y 210 °C, de preferencia entre 130 °C y 180 °C, en los hornos de secado de laca, por regla general en el horno para el curado del revestimiento de laca por electrodeposición.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

- 5 La composición termoestable expandible de la presente invención comprende:
- a) por lo menos una resina epoxi líquida;
 - b) por lo menos un polvo de polímero termoplástico finamente dividido, el cual tiene una estructura núcleo-corteza, de preferencia una resina acrílica con una estructura núcleo-corteza;
 - 10 c) por lo menos un agente de soplado, bien un agente químico de soplado o bien un agente físico de soplado;
 - d) opcionalmente por lo menos un agente de soplado activador/ acelerador;
 - e) por lo menos un aducto para el curado, incluyendo de preferencia por lo menos un producto amino-epoxi;
 - 15 f) por lo menos un relleno, incluyendo de preferencia microesferas de vidrio huecas y/o perlas huecas de plástico;
 - g) opcionalmente por lo menos un agente de goma u otro agente flexible;
 - h) opcionalmente por lo menos un diluyente reactivo,
 - i) opcionalmente por lo menos un agente copulante, y
 - 20 j) fibras a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster.

25 Cualquiera de las resinas termoestables que tienen un promedio de más de un grupo epoxi (de preferencia dos o más), por molécula conocida o referida en la técnica, puede ser utilizada como componente de resina epoxi de la presente invención. El equivalente de epóxido de estos poliepóxidos puede variar entre 150 y 50.000, de preferencia entre 170 y 5000. Las resinas epoxi están descritas por ejemplo en el capítulo titulado "resinas epoxi" en la segunda edición de la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering ("Enciclopedia de la Ciencia e Ingeniería de los Polímeros"), volumen 6, páginas 322-382 (1986). Los poliepóxidos pueden en principio ser saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o compuestos poliepóxidos heterocíclicos. Ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los éteres de poliglicidilo, que se preparan por reacción de la epíclorhidrina o de la epibromhidrina o un polifenol en presencia de álcali. Los polifenoles que son adecuados para esto son por ejemplo, el resorcinol, el pirocatecol, la hidroquinona, el bisfenol A (bis-(4-hidroxi-fenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis (4-hidroxifenil) metano), bis (4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis (4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxiftaleno. Otros polifenoles adecuados como base para los éteres de poliglicidilo son los conocidos productos de condensación de fenol y formaldehído o acetaldehído del tipo resinas Novolac.

30 Otros poliepóxidos son los estéres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo los productos de reacción del glicidol o la epíclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos como por ejemplo el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido ftálico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido tereftálico, los ácidos grasos dímeros o el ácido p-hidroxibenzoico, o el ácido beta-hidroxinaftoico.

35 Otros epóxidos son los derivados de los productos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos olefinicamente insaturados, o de aceites y grasas naturales o poliolefinas sintéticas. Otros poliepóxidos adecuados incluyen los compuestos de amino alcohol glicidilados y compuestos de aminofenol, diepóxidos de hidantoína y resinas epoxi modificadas con uretano.

40 Si se desea, pueden emplearse mezclas de resinas epoxi; por ejemplo, pueden emplearse las mezclas de resinas epoxi líquidas (a temperatura ambiente), semisólidas, y/o sólidas. Cualquiera de la resinas epoxi adquiribles en fuentes comerciales son adecuadas para emplear en la presente invención. La resina o resinas epoxi deben seleccionarse de forma que proporcionen la deseada combinación de propiedades tanto en la composición termoestable expandible como en la espuma curada final.

45 Se prefieren muy particularmente las resinas epoxi que se derivan por reacción del bisfenol A ó del bisfenol F y la epíclorhidrina. Las resinas epoxi líquidas están basadas de preferencia sobre el bisfenol A y tienen un peso molecular suficientemente bajo. La resinas epoxi, que son líquidas a temperatura ambiente tienen por regla general un peso epóxido equivalente de 150 hasta aproximadamente 480 y un margen de peso equivalente de epóxido particularmente preferido desde 182 hasta 350.

50 Se prefieren las composiciones termoestables expandibles, en las cuales la resinas epoxi líquida tiene un peso molecular mayor de 350, de preferencia mayor de 400.

55 La resinas epoxi que tienen una acción flexibilizadora, como por ejemplo, los aductos de por sí ya conocidos, los copolímeros butadieno/acrilonitrilo con terminales carboxilo (CTBN) y las resinas epoxi líquidas basadas sobre el diglicidiléter del bisfenol A, pueden emplearse como agentes flexibilizadores. Ejemplos específicos son por ejemplo los productos de reacción de Hycar CTBN 1300 X8, 1300 X13 ó 1300 X15 de la firma B.F. Goodrich con resinas

epoxi líquidas. Los productos de reacción de los polialquilenglicoles con terminales amino (aminas de Jeff) con un exceso de poliepóxidos líquidos pueden también ser empleados. Dichos productos de reacción están descritos, por ejemplo, en la patente WO 93/00381. Los productos de reacción de los prepolímeros mercapto funcionales o polímeros tiocol líquidos con un exceso de poliepóxidos, pueden en principio ser también empleados de acuerdo con la invención como resinas epoxi flexibilizadoras. Sin embargo, las productos de reacción de ácidos grasos poliméricos, en particular de los ácidos grasos dímeros, con la epiclorhidrina, el glicidol, o en particular, el diglicidiléter de bisfenol A (DGBA) son muy particularmente preferidos. Los copolímeros de acrilonitrilo con butadieno y/o isopreno y opcionalmente el ácido (meta)acrílico con un contenido en acrilonitrilo entre un 10 y un 50% del peso, de preferencia entre un 20 y un 40% del peso, y un contenido en ácido (meta)acrílico entre un 0,0 y un 1% en peso, de preferencia entre un 0,0 y un 0,1% en peso, son además adecuados como agentes flexibilizadores. Pueden también emplearse mezclas de los agentes flexibilizadores mencionados más arriba.

Puede ser preferido que el agente flexibilizador se seleccione del grupo formado por resinas epoxi modificadas con caucho, resinas epoxi modificadas con poliuretano, aductos de polioialquilenos y poliepóxidos con terminales amino, aductos de ácidos grasos dímeros y bisfenol A diglicidiléteres, aductos de poliéteres en polioles sobre resinas epoxi, resinas epoxi modificadas con polisulfuros o polimercaptanos, copolímeros de acrilonitrilo con butadieno y/o isopreno y opcionalmente ácido (meta)acrílico con un contenido en acrilonitrilo entre un 10 y un 50% en peso, de preferencia entre un 20 y un 40% en peso, y un contenido en ácido (meta)acrílico entre un 0,0 y un 1% en peso, de preferencia entre un 0,0 y un 0,1 % en peso, o mezclas de los agentes flexibilizadores mencionados más arriba.

Adicionalmente a, o en lugar de, los agentes flexibilizadores reactivos mencionados más arriba, puede ser particularmente ventajoso incluir o más cauchos en la composición termoestable, de forma que los aditivos endurezcan la espuma termoestable y se reduzca la tendencia de la espuma termoestable a agrietarse bajo un estrés. Como se usa en la presente, el término "caucho" incluye tanto los cauchos como los elastómeros. Cauchos adecuados incluyen los cauchos termoplásticos así como los cauchos termoestables (reactivos). Tipos de caucho ilustrativos incluyen los cauchos estireno-butadieno (SBR), cauchos nitrilo-butadieno, los cauchos de butilo, el poliisopreno, el caucho natural, el polibutadieno, los cauchos de clorobutilo (neopreno) los polímeros de isobutileno, los elastómeros de alfa-olefina, los elastómeros de etileno-propilo, los polietilenos clorosulfonados, los cauchos etileno-propileno-dienos (EPDM), los cauchos etileno-acetato de vinilo, los cauchos halogenados, los cauchos naturales hidrogenados, y similares. Los copolímeros en bloque termoplásticos son una clase particularmente preferida de cauchos para emplear en la presente invención. Estos materiales contienen uno o más segmentos base ("A") covalentemente unidos a uno o más segmentos blandos o elastoméricos ("B"). Los segmentos A pueden ser poliestireno, poli(alfametilestireno), polietileno, poliuretano, polisulfona, poliéster, policarbonato o similares. Los segmentos B pueden ser polibutadieno, poliisopreno, poli(etileno-cobutileno), polidimetilsiloxano, poliéter, o similares. Los copolímeros de bloque pueden tener una estructura lineal, ramificada, radial, o estrellada, y pueden, por ejemplo, corresponder a la estructura general A-B-A, (A-B)_n, etc.. El SIS, SEBS, y los copolímeros de bloque SBS son ejemplos de tipos específicos de dichos materiales. Los cauchos líquidos como por ejemplo los copolímeros butadieno-acrilonitrilo, los cuales pueden ser funcionalizados con grupos carboxilo, grupos amina, u otros grupos capaces de reaccionar con otros componentes de composición termoestable, pueden también emplearse.

Los diluyentes reactivos son otro constituyente de la composición aglutinante de acuerdo con una versión de la invención. Los diluyentes reactivos en el contexto de esta invención son sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epóxido (glicidil éteres o glicidil ésteres) y tienen una estructura alifática o aromática. Estos diluyentes reactivos sirven, por una parte, para disminuir la viscosidad del sistema aglutinador por encima del punto de reblandecimiento, y por otra parte, controlan el proceso de pregelificación en el moldeo por inyección. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos que pueden emplearse de acuerdo con la invención, son los mono-, di- ó triglicidil éteres de monoalcoholes de 6 a 14 átomos de carbono, o alquilfenoles y los monoglicidil éteres de aceite de cáscara de nuez de anacardo, diglicidil éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4 butilenglicol, 1,5 pentanodiol, 1,6 hexanodiol o ciclohexanodimetanol, triglicidil éteres de trimetilolpropano, y los glicidil éteres de ácidos carboxílicos de 6 a 24 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Opcionalmente, por lo menos un diluyente es un fluido de transferencia térmica; con mayor preferencia un fluido de transferencia térmica derivado de un aceite aromático, un aceite de glicol, un aceite de petróleo, un aceite de fluorocarbono, y/o un aceite de silicona, y con mayor preferencia un fluido de transferencia térmica con estabilidad oxidante. Fluidos de transferencia térmica preferidos incluyen el MARLOTHERM LH, el MARLOTHERM N, el MARLOTHERM P1, el MARLOTHERM P2, el MARLOTHERM SH, y el MARLOTHERM X de la firma Sasol North America Inc.

La composición termo estable de la presente invención comprende además por lo menos un polvo polímero termoplástico. El polvo polímero termoplástico puede, en principio, escogerse a partir de un gran número de polvos polímeros, ejemplos de los cuales incluyen pero no están limitados a homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos no saturados y de ésteres de ácidos carboxílicos no saturados, como por ejemplo los ésteres alquílicos de 1 a 6 átomos de carbono del ácido acrílico y del ácido metacrílico (en la técnica, llamados genéricamente, resinas acrílicas), homopolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, homopolímeros de cloruro de vinilo (PVC) ó copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo y/o (meta)acrilatos de vinilo, homo o copolímeros de estireno o polivinilbutiral. Polímeros termoplásticos particularmente preferidos contienen grupos funcionales como por ejemplo grupos carboxilo, grupos carboxilato, grupos ácido

carboxílico y anhídrido carboxílicos o grupos imidazol. Los polvos de polímero termoplástico deben tener un tamaño medio de partícula inferior a 1 mm, de preferencia inferior a 350 µm, y con una muy particular preferencia, inferior a 100 µm. De preferencia, el polvo de polímero termoplástico tiene una temperatura de transición vítrea desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 120 °C, con mayor preferencia, desde aproximadamente 80 °C hasta aproximadamente 110 °C.

De preferencia, el polvo de polímero termoplástico tiene una estructura núcleo-corteza. Por ejemplo, el núcleo puede comprender un tipo de termoplástico que contiene grupos funcionales reactivos (por ejemplo, grupos carboxilo, grupos anhídrido de ácido carboxílico, o grupos imidazol), mientras que la corteza puede comprender un segundo tipo de termoplástico el cual es no reactivo. Ha sido descubierto inesperadamente que un polvo de polímero termoplástico que tenga una morfología núcleo-corteza puede ayudar a promover un mayor grado de expansión cuando se compara con el empleo de una cantidad comparable de un polvo de polímero termoplástico que tenga una composición correspondiente al del núcleo solo. Este efecto es particularmente pronunciado cuando se emplea un latente agente químico de soplado (es decir un agente de soplado que se descompone y libera un gas volátil cuando se calienta). Sin pretender estar unidos a una teoría, se cree que el aumento de la expansión se debe primordialmente a la más eficiente captación de los gases generados después de la descomposición o la volatilización del agente de soplado al calentar la formulación de resina expandible. Dichos polvos de polímero termoplástico núcleo-corteza son bien conocidos en la técnica y están típicamente proporcionados en forma de emulsiones secadas por vaporización. Ver por ejemplo, las patentes EP 30999, EP 30590, DE 2722752 y US 5290857, cada una de las cuales se incorpora a la presente como referencia en su totalidad. Polvos de polímero termoplástico núcleo-corteza pueden adquirirse a partir de fuentes comerciales como por ejemplo, ciertos materiales vendidos bajo el nombre de DEGALAN por Roehm GmbH o Roehm America, Inc. El DEGALAN 4899F, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente a 95 °C, es un polvo de polímero termoplástico núcleo-corteza basado en polimetacrilato particularmente preferido, adecuado para emplear en la presente invención.

Puede preferirse que el polvo de polímero termoplástico sea un homo o copolímero de acetato de vinilo, un copolímero etileno/acetato de vinilo, un homo o copolímero de cloruro de vinilo, un homo o copolímero de estireno, un homo o copolímero de (meta)acrilato, o un polivinilbutiral o una mezcla de dos o más de estos polímeros, y tiene un tamaño medio de partícula inferior a 1 mm, de preferencia inferior a 350 µm, con muy particular preferencia inferior a 100 µm.

Además, puede preferirse que el polvo de polímero termoplástico esté presente en una cantidad desde un 0,1% en peso a un 40% en peso, de preferencia en una cantidad desde un 3% en peso a un 15% en peso.

Todos los agentes de soplado conocidos, tales como por ejemplo los "agentes químicos de soplado" los cuales liberan gases por descomposición, o agentes físicos de soplado", es decir, perlas huecas de expansión, son en principio adecuados como agente de soplado. La selección del sistema de agente de soplado a emplear es crítica para lograr una composición termoestable expandible, la cual es estable cuando se almacena durante períodos prolongados de tiempo a una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente (por ejemplo de 15 a 40 °C), pero capaz de provocar con relativa rapidez el espumado cuando se calienta a una temperatura moderadamente elevada (por ejemplo 130 a 140 °C). El empleo de los agentes de soplado químicos que tienen temperaturas de descomposición dentro del margen desde aproximadamente 120 hasta aproximadamente 150 °C es especialmente preferida, particularmente en combinación con partículas de polímero termoplástico que tienen una estructura núcleo-corteza. Composiciones termoestables expandibles que contienen agentes químicos de soplado, proporcionan típicamente espumas termoestables con una mejor adhesión a las superficies metálicas aceitosas, cuando se las compara con las espumas termoestables producidas empleando agentes físicos de soplado, como por ejemplo microesferas expandibles. En una versión deseada de la invención, la azodicarbonamida (llamada algunas veces también 1,1'-azobisformamida, AZDC, ó ADC), comprende por lo menos parte del sistema del agente de soplado. De preferencia, el sistema de agente de soplado es predominantemente (es decir, mayor que el 50% en peso) azodicarbonamida. Incluso, de preferencia, por lo menos un 80% en peso de la cantidad total del sistema de agente de soplado es azodicarbonamida. Los agentes de soplado como por ejemplo las sulfonilhidrazidas pueden emplearse como componentes minoritarios del sistema de agente de soplado. Sin embargo en una versión, la azodicarbonamida es esencialmente el agente de soplado únicamente presente en la composición termoestable expandible. La azodicarbonamida puede adquirirse a partir de un variado número de fuentes comerciales; por ejemplo se vende bajo el nombre registrado de UNICELL por Dong Jin Chemical de Corea del Sur y con el nombre registrado de CELOGEN por Uniroyal Chemical. El tamaño de partícula de la azodicarbonamida puede ajustarse de manera que se alcancen las deseadas características de espumado de la composición espumable. Por ejemplo, se ha descubierto que un tamaño de partícula relativamente pequeño de las azodicarbonamida tiende a producir espumas con una estructura celular más uniforme que una calidad de azodicarbonamida más gruesa. Formas "activadas" o "modificadas" de azodicarbonamida pueden emplearse con ventaja en la presente invención.

Microesferas de resina de termoplástico expandible (que pueden contener por ejemplo, agentes físicos de soplado volátiles como por ejemplo hidrocarburos o halocarburos encapsulados en cortezas termoplásticas) pueden también ser empleados para producir la resina espumable. Las cortezas termoplásticas pueden consistir en resinas tipo acrílico como por ejemplo el polimetilmetacrilato, el poliestireno modificado con acrílico, el cloruro de polivinilideno, los copolímeros estireno/MMA, y similares. Son particularmente preferidas las microesferas expandibles que pueden

adquirirse en la firma Akzo Nobel AB con el nombre registrado de EXPANCEL, ó de la firma Pierce & Stevens con el nombre registrado de DUALITE.

5 En algunas formulaciones, puede ser deseable utilizar también un activador o acelerador del agente de soplado, para disminuir la temperatura a la cual tiene lugar la formación de gas a partir del agente de soplado o para
aumentar la velocidad a la cual se forma el gas a una temperatura dada de curado. Típicamente, se emplea desde
un 0,1% hasta aproximadamente un 5% de acelerador/activador de agente de soplado, basado sobre el peso de la
composición termoestable, aunque la cantidad óptima variará lógicamente en función del activador/acelerador
seleccionado, la cantidad de agente de soplado, de la temperatura de curado y otras variables. Un exceso de
10 activador/acelerador no debe estar presente en la composición termoestable, puesto que la estabilidad al
almacenamiento puede verse indeseablemente comprometida. Los activadores/aceleradores adecuados para el
agente de soplado, incluyen pero no están limitados a, las ureas (como por ejemplo la urea tratada con aceite para
recubrir la superficie, adquirible en la firma Uniroyal Chemical con el nombre registrado de BIK OT), los polioles, los
ácidos orgánicos, las aminas, y el plomo, el zinc, el estaño, el calcio y el óxido de cadmio y las sales (incluyendo las
15 sales de ácidos carboxílicos).

Puede emplearse en la presente invención, cualquiera de los agentes de curado latentes (que se activan
téricamente) conocidos en la técnica de las resinas epoxi. Ejemplos de dichos agentes de curado son las
guanidinas, las guanidinas substituidas, las ureas substituidas, las resinas de melamina, los derivados de
20 guanamina, las aminas terciarias cíclicas, las aminas aromáticas y/o las mezclas de los mismos. Se prefiere para por
lo menos un agente de curado, que sea un aducto de amina epoxi. Los aductos de epoxi-amina son bien conocidos
en la técnica y están descritos por ejemplo de las patentes US n^{os} 3. 756. 984, 4. 066. 625, 4. 266. 656, 4. 360.649,
4. 542. 202, 4. 546. 155, 5. 134. 239, 5. 407. 978, 5. 543. 486, 5. 548. 058, 5. 430. 112, 5. 464. 910, 5. 439.977,
5. 717. 011, 5. 733. 954, 5. 789. 498, 5.798. 399 y la 5. 801. 218, cada una de los cuales se incorpora a la
25 presente como referencia en su totalidad. Dichos aductos de epoxi-amina son los productos de la reacción entre uno
o más compuestos amina y uno o más compuestos epoxi. Los anhídridos de ácido carboxílico, los ácidos
carboxílicos, las resinas novolac fenólicas, el agua, las sales metálicas, y similares pueden también ser empleadas
como reactivos adicionales en la preparación del aducto de epoxi-amina o el aducto modificado más tarde una vez la
amina y la resina epoxi han reaccionado. De preferencia, el aducto es un sólido que es insoluble en el componente
30 resina epoxi de la presente invención a temperatura ambiente, pero se vuelve soluble y funciona como acelerador
para aumentar la velocidad de curado cuando se calienta. Mientras que puede emplearse cualquier tipo de amina
(siendo preferidas las aminas heterocíclicas y/o las aminas que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno
secundario), son particularmente preferidos los compuestos de imidazol. Son ilustrativos los imidazoles que incluyen
el 2-metil imidazol, el 2,4-dimetil imidazol, el 2-etil-4-metil imidazol, 2-fenil imidazol, y similares. Otras aminas
35 adecuadas incluyen, que no están limitadas, las piperazinas, las piperidinas, los pirazoles, las purinas, y los
triazoles. Cualquier tipo de compuestos epoxi puede ser empleado como el otro material de partida para el aducto,
incluyendo los compuestos epoxi monofuncionales, difuncionales y polifuncionales, como por ejemplo los que se han
descrito anteriormente con respecto al componente resina epoxi. Adecuados aductos de epoxi-amina pueden
adquirirse de fuentes comerciales como por ejemplo de Ajinomoto, Inc., Shell, Pacific Anchor Chemical Company, y
40 la Asahi Chemical Industry Company Limited. Los productos vendidos por Ajinomoto con el nombre registrado de
AJICURE y por Air Products con el nombre registrado de ANCAMINA son especialmente preferidos para emplear en
la presente invención.

45 El curado de la(s) resina(s) epoxi empleada(s) en la presente invención puede ser adicionalmente ayudado mediante
la incorporación de otras sustancias capaces de promover el deseado endurecimiento cuando se calienta. Estos
materiales son llamados en la presente como "curativos", pero incluyen también los materiales llamados por los
expertos en la especialidad como agentes de curado, endurecedores, aceleradores, activadores, y catalizadores.
Mientras ciertos curativos promueven el curado de la resina epoxi por acción catalítica, otros participan directamente
50 en la reacción de la resina y son incorporados en la red polimérica termoestable que se forma. Aunque cualquiera
de los curativos (agentes de curado) conocidos en el campo de la resinas epoxi (ver el capítulo en la enciclopedia de
Polymer Science and Engineering ("ciencia y ingeniería de los polímeros") referenciado más arriba), puede ser
empleado en la presente invención además del aducto de epoxi-amina, el empleo de uno o más compuestos
conteniendo nitrógeno, como por ejemplo los imidazoles, las ureas substituidas como por ejemplo la p-clorofenil-
N,N-dimetilurea (MONURON), la 3-fenil-1,1-dimetilurea (FENURON) ó la 3,4-dicloro fenil-N,N-dimetilurea (DIURON),
55 los compuestos amino como por ejemplo las aril aminas terciarias o las alquilaminas terciarias, como por ejemplo la
bencildimetilamina, el tris(dimetilamino)fenol, la piperidina o los derivados de piperidina, las sales de amina, y los
compuestos de amonio cuaternario como curativo(s) auxiliar(es), es deseable (con la condición de que se eviten
dichos compuestos que causan un inaceptable alto grado de reacción epoxi resina en condiciones normales de
almacenamiento). La diciandiamida (vendida comercialmente por Air Products con el nombre registrado de
60 "AMICURE CG") es un curativo auxiliar particularmente preferido, aunque otros compuestos de guanidina pueden
también ser empleados. En una versión deseable de la invención la diciandiamida (de preferencia, aproximadamente
0,5-8% en peso basado sobre el peso total de la composición termoestable) se emplea en combinación con una
aducto epoxi-amina (de preferencia aproximadamente 0,1-5% en peso) en el sistema curativo. El sistema curativo
debe, sin embargo, seleccionarse de manera que no catalice el curado de la composición termoestable hasta
65 cualquier extensión significativa en condiciones típicas de almacenamiento durante un período extenso. De
preferencia, las cantidades e identidades de los componentes del sistema curativo se seleccionan de manera que la

composición termoestable permanece estable durante por lo menos dos semanas en almacenamiento a 54 °C (130 °F) sin una pérdida significativa de las propiedades de la espuma curada y no se expande en volumen o disminuye la gravedad específica hasta una extensión inaceptable bajo tales condiciones, pero produce espuma y cura en aproximadamente 10 minutos al ser calentada a aproximadamente 135 °C.

Por regla general, los aglutinantes de acuerdo con la invención, comprenden además rellenos que son ya conocidos por sí mismos, por ejemplo, cretas varias, molidas o precipitadas, negro de carbón, carbonatos de calcio-magnesio, barita, y, en particular, rellenos a base de silicato, del tipo de silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo, wollastonita y clorita.

Es especialmente deseable que se incluyan uno o más rellenos de vidrio en la composición termoestable, puesto que estos rellenos se ha descubierto que imparten útiles características a la espuma resultante (especialmente cuando se emplea para reforzar un miembro estructural). Por ejemplo, pueden añadirse microesferas de vidrio huecas para reducir la densidad de la espuma, y por lo tanto el peso total del miembro estructural reforzado, mientras se mantiene una buena rigidez y resistencia a la tensión y una alta resistencia a la compresión. Las microesferas de vidrio huecas comercialmente adquiribles (algunas veces llamadas también microbalones o microburbujas de vidrio) incluyen los materiales vendidos por la firma Minnesota Mining and Manufacturing con la marca registrada SCOTCHLITE, con grados adecuados incluyendo los vendidos con las designaciones B38, C15, K20 y VS 5500. Las microesferas de vidrio tienen de preferencia diámetros en el margen desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 200 µm (con mayor preferencia, menos de aproximadamente 70 µm). La resistencia al aplastamiento de las microesferas de vidrio huecas, puede ser seleccionada de acuerdo con las deseadas características de la espuma termoestable curada o del miembro estructural reforzado que contiene dicha espuma. Sin embargo, se emplean típicamente microesferas con una resistencia al aplastamiento en un exceso de 500 psi. En una versión particularmente deseable las microesferas de vidrio huecas comprenden desde aproximadamente un 5 hasta aproximadamente un 50% en peso de la composición termoestable. La fibra de vidrio es otro tipo de relleno preferido de vidrio, puesto que ayuda a aumentar la resistencia y la rigidez de la espuma resultante. La fibra de vidrio puede ser picada, movida, o en otras formas físicas.

Otros tipos de rellenos pueden estar también opcionalmente presentes en la composición termoestable. Cualquiera de los rellenos convencionales inorgánicos u orgánicos conocidos en la técnica de las resinas termoestables, puede ser empleado, incluyendo, por ejemplo la sílice (incluyendo la sílice ahumada o pirógena, la cual puede también actuar como agente de control y tixotrópico o reológico), carbonato de calcio (incluyendo el carbonato de calcio recubierto y/o precipitado, que puede actuar también como agente de control tixotrópico o reológico, especialmente cuando está en forma de finas partículas), y otras fibras distintas de las fibras del vidrio (por ejemplo fibras de wollastonita, fibras de carbono, fibras cerámicas, fibras de aramida), alúmina, arcillas, arena, metales (por ejemplo polvo de aluminio, perlas huecas de acero), microesferas distintas de las microesferas de vidrio (incluyendo la resina termoplástica como por ejemplo las perlas huecas a base de resinas fenólicas, resinas epoxi o poliésteres, microperlas huecas expandidas, con un material de pared de copolímeros de éster de ácido (meta)acrílico, poliestireno, copolímeros de estireno/(meta)acrilato, y en particular, de cloruro de polivinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres de ácido (meta)acrílico, microesferas de cerámica y de carbono, las cuales pueden ser sólidas o huecas, expandidas o expandibles), y cualquiera de los otros rellenos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo la "ceniza voladora" (Fillite), conocida en el campo de las resinas epoxi. Rellenos orgánicos pueden también incluir aquellos rellenos de poco peso de origen natural como por ejemplo cáscaras de nuez molidas, por ejemplo las cáscaras de los anacardos, de coco, o cáscaras de cacahuete, y harina de corcho o coque en polvo.

Las composiciones de los artículos conformados térmicamente expandibles, termoestables, comprenden adicionalmente fibras basadas sobre las fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas -por ejemplo de aluminio-, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster, siendo estas fibras de preferencia fibras de pulpa de celulosa o fibras cortadas, que tienen una longitud de fibra entre 0,5 y 6 mm y un diámetro de 5 hasta 20 µm. Las fibras de poliamida del tipo de fibra de aramida o también las fibras de poliéster son aquí particularmente preferidas.

Para aumentar además la resistencia a la corrosión de los compósitos que contienen las espumas termoestables de esta invención, la composición termoestable puede contener adicionalmente uno o más agentes de copulación (conocidos también como promotores humectantes o de adhesión) y/o óxidos inorgánicos modificados con metal. Agentes de copulación adecuados incluyen los silanos y organometalatos como por ejemplo los silanos orgánicos, los titanatos, los zirconatos. Los titanatos y zirconatos orgánicos son ya bien conocidos en la técnica y están descritos, por ejemplo en la patente U.S. nº 6. 103. 784, la cual se incorpora en su totalidad a la presente, como referencia. Los óxidos inorgánicos modificados con metal, adecuados, incluyen los silicatos modificados con metales alcalinotérreos, por ejemplo, los geles de sílice amorfo con iones calcio intercambiados, como por ejemplo los productos SHIELDEX, que puede adquirirse de la firma Grace Davison de W.R. Grace.

Las composiciones termoestables, de acuerdo con la invención, pueden además comprender otras sustancias y aditivos auxiliares habituales, como por ejemplo, plastificantes, diluyentes reactivos, auxiliares reológicos, agentes humectantes, promotores de la adhesión, agentes antienvjecimiento, estabilizadores y/o pigmentos. Los ratios de

las cantidades de los componentes individuales pueden variar dentro de límites relativamente amplio, de acuerdo con el perfil de requisitos del cuerpo laminado con respecto a sus propiedades de proceso, la flexibilidad, la acción de la rigidez requerida y la unión adhesiva con los substratos. Los típicos márgenes de los componentes esenciales de la composición son:

5	(a) polvo de polímero termoplástico	0,1-40% en peso, de preferencia 3-15% en peso,
	(b) resina epoxi líquida	10-60% en peso, de preferencia 30-40% en peso,
	(c) diluyente reactivo	1-15% en peso, de preferencia 1-10% en peso,
	(d) agente flexibilizante	1- 25% en peso, de preferencia 5-15% en peso,
10	(e) agente de curado y acelerador	1,5 a 5% en peso,
	(f) agente de soplado	0,1 al 3% en peso
	(g) relleno de poco peso	5- 40% en peso
	(h) rellenos	5- 20% en peso
	(i) fibras	0-30% en peso
15	(j) pigmentos, estabilizantes, agentes de copulación	0- 1% en peso

siendo la suma del total de constituyentes del 100 % en peso.

Puede ser preferido que la composición termoestable expandible, comprenda:

20	(a) polvo de polímero termoplástico	0,1-40% en peso, de preferencia 3-15% en peso,
	(b) resina epoxi líquida	10-60% en peso, de preferencia 30-40% en peso,
	(c) diluyente reactivo	1-15% en peso, de preferencia 1-10% en peso,
	(d) agente de curado y acelerador	1,5 a 5% en peso,
25	(e) agente de soplado	0,1 a 3% en peso
	(f) relleno de poco peso	5- 40% en peso
	(g) rellenos	5- 20% en peso
	(h) fibras	0-30% en peso
	(i) pigmentos	0- 1% en peso
30	siendo la suma del total de constituyentes del 100 % en peso.	

Además, puede preferirse que en esta versión, por lo menos un polvo de polímero termoplástico tenga una estructura núcleo-corteza, y el agente de soplado sea un agente químico de soplado seleccionado del grupo formado por el azobisisobutironitrilo, la azodicarbonamida, la di-nitroso-pentametenotetramina, la 4,4'-oxibis-(hidrazida del ácido de benzenosulfónico), difenil-sulfona-3,3'-disulfohidrazida, la benceno-1,3-disulfohidrazida y la p-toluenosulfonil semicarbazida.

Para preparar las composiciones de acuerdo con la invención, la resina o resinas epoxi, el agente flexibilizador, el diluyente reactivo y el polímero termoplástico juntamente con los rellenos, fibras y pigmentos, se homogeneizan en una unidad de mezclado convencional como por ejemplo un mezclador planetario, una amasadora o similar, y los agentes de soplado y los agentes de curado y los aceleradores se mezclan a continuación con la mezcla anterior, durante lo cual la temperatura del material no debe exceder de 110 °C, aunque de preferencia, desde 60 °C hasta 90 °C, especialmente durante y después de la adición de los agentes de soplado y los agentes de curado y/o los aceleradores. Las composiciones preparadas de esta forma pueden ser inmediatamente almacenadas o transportadas directamente dentro del equipo para el procesamiento posterior similar a una máquina de moldeo por inyección, una extrusionadora o una máquina de calandrado.

En función de su consistencia, propiedades de flujo, propiedades tixotrópicas, y otras características, la composición termoestable expandible puede conformarse por extrusión, mediante moldeo por inyección, a mano, por compresión de estampación, por moldeo de forma o por otros medios en cualquier configuración deseada. Si la resina no puede trabajarse fácilmente para recibir una forma a temperatura ambiente, puede calentarse para facilitar el proceso de conformado (con la condición de que se tenga cuidado de no calentar la resina tan alta como para iniciar la prematura formación de espuma o curado, a no ser que dicho calentamiento se efectúe solamente en breve tiempo antes de colocar la resina en la posición o localización en donde se desea el refuerzo estructural).

Para producir el moldeo expandible, por regla general se inserta en primer lugar un soporte en el molde de inyección. Este soporte puede estar hecho de metal, por ejemplo de una hoja de acero galvanizado o aluminio, o también de un material termoplástico, como por ejemplo la poliamida (PA), el sulfuro de polifenileno (PPS), el polifeniléneter (PPE), la polifenilensulfona (PPSU) ó la polifenilénimida (PPI). Estos soportes de materiales termoplásticos pueden opcionalmente estar reforzados también con fibra, y deberían distinguirse por una baja absorción de agua y una estabilidad dimensional hasta los 180°C.

Una vez el molde ha sido cerrado, la composición termoestable expandible, que ha sido calentada a temperaturas entre 60 °C y 110 °C, de preferencia desde 30 °C hasta 90 °C, se inyecta dentro del molde, a continuación se enfría la pieza moldeada y tiene lugar la retirada de la pieza moldeada. El aglutinante es de baja viscosidad a las temperaturas más arriba mencionadas y puede por lo tanto ser trasladado fácilmente por medio de bombas y

5 prensas a baja presión. Las piezas moldeadas obtenidas después de ser enfriadas son dimensionalmente estables y no son pegajosas hasta por lo menos 50 °C y no requieren ningún envase específicamente fabricado que haga de soporte de la forma durante el almacenamiento. Los artículos conformados pueden por lo tanto ser transportados hasta el usuario final incluso en verano en largos transportes en países del sur sin necesidad de emplear camiones refrigerados o contenedores refrigerados. En el usuario final, en función del uso particular, las piezas moldeadas o bien se introducen a continuación dentro del espacio hueco al que hay que dar rigidez y reforzar, o bien las piezas moldeadas pueden opcionalmente ser fijadas a los componentes de la carrocería del vehículo en la construcción desnuda, de tal manera que el espacio hueco se forme en primer lugar en los procesos subsiguientes de unión cuando se unan más tarde los componentes de la carrocería del vehículo. Las piezas moldeadas de acuerdo con la invención pueden además aplicarse a los componentes de hoja metálica plana, como por ejemplo juntas anchas y/o huecos de los componentes de la carrocería del vehículo. Por regla general, las piezas moldeadas tienen unas dimensiones de forma que no se llenan completamente los espacios vacíos o las juntas y los huecos de la forma no expandida, de manera que los procesos líquidos posteriores como por ejemplo los baños de lavado y los baños de limpieza, los baños de fosfatado y los baños de conversión y los de laca electro depositada, pueden mojar completamente la superficie del sustrato metálico. Los llamados "hornos de construcción desnudos" con temperaturas de hasta 140 °C están ocasionalmente dispuestos en las líneas de producción para adhesivos y sellantes pregelatinizados, y en este caso las piezas moldeadas de acuerdo con la invención no deberían expandirse todavía y curarse en el horno de construcción desnuda. Solamente en los hornos subsiguientes para el curado de la laca electro depositada, la expansión del artículo conformado tiene lugar del 50 al 100 %, a temperaturas entre 110 °C y 200 °C, de preferencia entre 140 °C y 180 °C, y al mismo tiempo la matriz de la resina reactiva del sistema aglutinante se cura hasta dar un termoestable, el cual llena a continuación los espacios vacíos de tal manera que puede ejercer su acción de comunicar rigidez y reforzar.

25 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para dar rigidez y/o reforzar los componentes estructurales de la carrocería del vehículo, caracterizado por los siguientes pasos esenciales del procedimiento:

- a) mezclado de los constituyentes del aglutinante de acuerdo con la presente invención a temperaturas por debajo de 110 °C,
- b) extrusión del aglutinante a temperaturas de 60 °C hasta 110 °C, de preferencia de 70 °C hasta 90 °C, opcionalmente sobre una estructura similar a una hoja textil, o una cinta metálica,
- c) enfriamiento del cuerpo laminado,
- d) aplicación del cuerpo laminado al sustrato metálico, opcionalmente calentando el cuerpo laminado a temperaturas en el margen de reblandecimiento,
- e) calentamiento del sustrato a temperaturas entre 110 °C y 200 °C, de preferencia entre 130 °C y 180 °C, durante el cual la matriz de resina reactiva cura para dar una resina termoestable sobre el sustrato.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para dar rigidez y/o reforzar componentes estructurales de la carrocería del vehículo, caracterizados por los siguientes pasos esenciales del procedimiento:

- a) mezclado de los constituyentes del aglutinante de acuerdo con la presente invención a temperaturas por debajo de 110 °C, de preferencia por debajo de 50 °C,
- b) moldeo por inyección del aglutinante a temperaturas de 60 °C hasta 110 °C, de preferencia desde 70 °C hasta 90 °C, opcionalmente sobre un soporte,
- c) enfriamiento de la pieza moldeada,
- d) fijación de la pieza laminada al sustrato metálico, o introducción dentro del espacio hueco al que hay que dar rigidez, opcionalmente calentando hasta la temperatura de reblandecimiento del artículo conformado,
- e) calentamiento a temperaturas entre 110 °C y 200 °C, de preferencia entre 130 °C y 180 °C, durante el cual el volumen del artículo se expande de un 50 a un 100% y la matriz de resina reactiva cura para dar una resina termoestable.

Las composiciones termoestables de la presente invención pueden ser utilizadas en cualquier aplicación de empleo final, en donde un adhesivo, un sellante o un revestimiento es requerido. Sin embargo las composiciones termoestables se emplean especialmente en la fabricación de automóviles y otros vehículos para mantener o aumentar la resistencia de miembros estructurales metálicos como por ejemplo los balancines, los pilares, las viguetas de soporte del radiador, las puertas, las viguetas de refuerzo, y similares. El empleo de espumas de refuerzo estructural en dichas aplicaciones se describe por ejemplo en las patentes U.S. n^{os} 4.901.500; 4.908.930; 4.751.249; 4.978.562; 4.995.545; 5.124.186; 5.575.526; 5.755.486; 4.923.902; 4.922.596; 4.861.097; 4.732.806; 4.695.343; 4.610.836; 6.068.424; 6.058.673; 6.003.274; 5.992.923; 5.888.600; 6.092.864; 6.079.180 y 5.884.960 (cada una de los cuales se incorpora en su totalidad a la presente, como referencia)

Las composiciones termoestables de la presente invención son también útiles para la producción de cuerpos laminados para dar rigidez y reforzar componentes estructurales planos, en particular componentes estructurales de la carrocería de un vehículo, como por ejemplo los bastidores de la carrocería del vehículo, las puertas, los portones de maleteros, los capós de motor y/o los componentes del techo en la fabricación de automóviles.

La invención se ilustrará con más detalle en los ejemplos de las siguientes versiones, en donde la elección de ejemplos no pretende representar una limitación del ámbito del tema principal de la invención, y se intenta meramente representar versiones individuales y efectos ventajosos de la invención mediante un modelo.

- 5 A no ser que se diga otra cosa, todas las cantidades de los constituyentes de las composiciones dadas en los siguientes ejemplos son partes en peso o tantos por ciento en peso.

EJEMPLOS

10 Ejemplos 1-5

Se prepararon composiciones termoestables expandibles de acuerdo con la invención, empleando los siguientes componentes mostrados en la tabla B. Los componentes se mezclan entre sí a una temperatura de aproximadamente 50 °C

15 TABLA 1 Composición de los ejemplos

	Ejemplo 1 (% en peso)	Ejemplo 2 (% en peso)	Ejemplo 3 (% en peso)	Ejemplo 4 (% en peso)	Ejemplo 5 (% en peso)
Resina epoxi ¹	53,35	58,35	61,51	57,85	60,22
Termoplástico Polímero Polvo ²	7,00	7,00	3,63	3,50	3,61
Goma nitrilo ³	---	---	---	5,00	---
Fluido de transferencia calorífica ⁴	5,00	---	---	---	---
Titanato agente de copulación ⁵	0,50	0,50	0,52	0,50	0,52
Agente de soplado ⁶	1,00	1,00	1,04	1,00	1,03
Microesferas de vidrio ⁷	21,60	21,60	22,38	21,60	22,29
Colorante negro de carbón ⁸	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Agente de curado aducto epoxi-amina ⁹	0,60	0,60	0,62	0,60	2,06
Agente de curado diciandiamida ¹⁰	3,50	3,50	3,63	3,50	3,61
Agente de soplado Acelerador ¹¹	0,20	0,20	0,21	0,20	0,21
Silice ahumado ¹²	1,00	1,00	1,04	1,00	1,03
Fibra de aramida ¹³	0,50	0,50	0,52	0,50	0,52
Carbonato de calcio ¹⁴	4,70	4,70	4,87	4,70	4,85

1. PEP 6134 HH de Peninsula Polymer.
2. DEGALAN 4899F de Röhm America, Inc.
3. NIPOL 1312 de Zeon.
4. MARLOTHERM de Sasol North America.
5. KR 55 de Kenrich Petrochemicals.
6. CELOGEN 780 de Uniroyal.
7. SCOTCHLITE VS5500 de 3M.
8. MONARCH 120 de Cabot Chemical.
9. AJICURE PN-40 de Ajinomoto.
10. AMICURE CG325 de Air Products.
11. BIK-OT de la Uniroyal.
12. CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Chemical.
13. KEVLAR de Dupont.
14. ULTRA-PFLEX from Specialty Minerals.

TABLA 2 Propiedades medidas de los ejemplos 1 – 5

	Ejemplo 1 (curado a 350°F)	Ejemplo 2 (curado a 350°F)	Ejemplo 3 (curado a 350°F)	Ejemplo 4 (curado a 350°F)	Ejemplo 5 (curado a 275°F)	Ejemplo 6 (curado a 350°F)
EXPANSION						
Peso específico (sin curar)	0,79	0,85	0,76	0,82	0,81	0,81
Peso específico (curado)	0,28	0,28	0,52	0,37	0,42	0,41
Expansión	180%	204%	45%	125%	92%	99%
COMPRESION						
Fuerza (MPa)	20,6	15,7	41,9	27,7	31,8	28,1
Módulo (MPa)	1226	979	1829	1307	1414	1528
Fuerza de cizallamiento por vuelta (MPa)	2,95 ± 0,28	2,94 ± 0,11	2,49 ± 0,21	2,60 ± 0,19	1,70 ± 0,26	2,10 ± 0,16

- 5 Para simular el moldeo por inyección, las composiciones del ejemplo descritas más arriba se pregelificaron cada una de ellas durante 5 minutos, lo cual corresponde al pregelificado que tiene lugar en el molde de inyección de una máquina de moldeo por inyección. Después del pregelificado, las composiciones del ejemplo fueron dimensionalmente estables y tenían una superficie no pegajosa. Para determinar el grado de soplado (expansión), la densidad en el estado curado, la fuerza de compresión y la fuerza de cizallamiento del artículo curado, los artículos fueron curados durante 30 minutos a una temperatura desde aproximadamente 135 hasta aproximadamente 150 °C. Como se muestra en la tabla C de más arriba, se obtuvieron un alto grado de expansión y una excelente fuerza de cizallamiento compresivo y de tracción, con la composición de acuerdo con la presente invención. Además, los materiales son muy adecuados para el refuerzo de miembros estructurales huecos.

15 Ejemplo 6

Los componentes mostrados más abajo se combinaron para proporcionar una composición termoestable expandible de acuerdo con la presente invención

Componente	% en peso
Resina epoxi ¹	55,2
Agente de soplado ²	2,0
Wollastonita ³	3,9
fibra de vidrio cortada	2,0
fibras KEVLAR	0,1
sílice de pirólisis ⁴	1,0
agente de curado A ⁵	3,0
agente de curado B ⁶	0,9
carbonato de calcio ⁷	5,2
microesferas de vidrio ⁸	21,7
polvo de polímero termoplástico ⁹	4,9

¹ PEP 6134H, Peninsula Polymers

² CELOGEN 780 azodicarbonamida, Uniroyal

Chemical Company

³ NYAD G, Nyco Minerals, Inc.

⁴ CAB-0-SIL TS720, Cabot Chemical

⁵ AMICURE CG-325 dicianidamida de Air Products & Chemicals

⁶ AJICURE PN-40 aducto epoxi-amina, Ajinomoto

⁷ ULTRA-PFLEX, Specialty Minerals

⁸ SCOTCHLITE VS 5500, 3M

⁹ DEGALAN 4899F polvo de emulsión núcleo/corteza secado por pulverización, Roehm America, Inc.

Se envejecieron tres pequeñas porciones (con un peso aproximado de 5 g cada uno), de la composición termoestable, durante 2 horas a 80 °C, a continuación se trataron en un horno a 176 °C durante 30 minutos. La

densidad media de las muestras de la composición termoestable sin curar fue de 0,839 g/cc, mientras que la densidad media de las muestras de la composición termoestable curada fue de 0,352 g/cc (139% de expansión como promedio). Cuando la cantidad del agente de soplado se aumentó a 3,5% en peso, se observó una expansión de 120% como promedio. A título de comparación, se preparó otra composición termoestable como se ha descrito más arriba, excepto que el DEGALAN 4858, (adquirido en Roehm America, Inc.) se substituyó por el DEGALAN 4899F. El DEGALAN 4858 es una emulsión secada por pulverización que tiene una composición similar a la de un núcleo de DEGALAN 4899F (es decir el DEGALAN 4858 no tiene una estructura núcleo-corteza). Cuando se hizo esta substitución, se observó solamente un 32% de expansión como promedio con un nivel de agente de soplado del 2,0% en peso. Con un nivel de agente de soplado del 3,5% en peso, se observó solamente un 42% de expansión como promedio. Estos ensayos demuestran las ventajas de emplear polvo de polímero termoplástico con una estructura núcleo-corteza en las composiciones termoestables expandibles de la presente invención. Es decir, la cantidad de expansión es mucho mayor cuando se utiliza un polvo de polímero termoplástico del tipo núcleo-corteza

Ejemplos 7-12

Los constituyentes de las composiciones relacionadas en la siguiente tabla se mezclaron en un mezclador planetario, con dispositivo de vaciado, hasta que la mezcla fue homogénea, durante lo cual se aseguró que la temperatura del material no sobrepasara los 50 °C.

Tabla 3

	7*	8*	9*	10*	11*	12*
Resina epoxi líquida ¹⁾	55	55	55	55	---	55
Glicidil éter ²⁾	---	---	5	---	10	---
Resina epoxi sólida ³⁾	---	---	---	---	55	---
Acrilato núcleo-corteza ⁴⁾	25	---	---	---	---	---
Poliacrilato ⁵⁾	---	25	---	---	---	---
Poliacrilato ⁶⁾	---	---	25	25	15	0
Microperlas huecas ⁷⁾	2	2	2	2	2	2
Diciandiamida	3	3	4	4	4	4
Aducto de amina ⁸⁾	1,5	0,8	1	1	1	1
Carbonato de calcio ⁹⁾	---	4,3	---	3	3	3
Fibra de vidrio ¹⁰⁾	---	---	---	---	---	20
Perlas de vidrio huecas ¹¹⁾	13,5	10	9	10	---	---
Temperatura de gelificación en °C	---	102	84	---	---	---
Tiempo de gelificación (a 100 °C), en segundos	---	---	8	---	---	---
Densidad, gelificado g/cm ³	---	0,987	0,957	---	---	---
Densidad, curado g/cm ³	---	0,509	0,612	---	---	---
Grado de soplado	---	94	57	---	---	---
Fuerza de compresión N/mm ²	23,6	12,8	17,7	---	---	---
Fuerza de cizallamiento tensil N/mm	---	3,9	3,2	---	---	---
ejemplos no inventivos						
<u>Notas a la tabla 3</u>						
1) resina epoxi líquida basada en DGBA, epóxido equivalente 250						
2) monoglicidiléter de un alcohol de 12 a 14 átomos de carbono, epóxido equivalente 314						
3) resina epoxi sólida, peso molecular aproximado 880, margen de fusión 50 a 62°C, epóxido equivalente 475						
4) de acuerdo con la doctrina de US 5290857						
5) metacrilato de polimetilo pulverulento, Tg 124°C						
6) copolímero MMA/ metacrilato de butilo						
7) agente de soplado (perlas huecas del plástico "Expancel DU 140", Pierce & Stevens)						
8) acelerador finamente molido (aducto amino en resina epoxi, con epóxido y grupos amino terciario)						
9) precipitado						
10) fibras cortas, 17 µm de diámetro de fibra, 3 mm de longitud						
11) microperlas de vidrio huecas (Scotchlite VS 5500, fuerza de compresión aproximadamente 38 MPA, 3M)						

Para simular el moldeo por inyección, las composiciones 7-12 fueron en cada caso pregelificadas durante 5 minutos a 110 °C, lo cual corresponde a la pregelificación en el molde de inyección de la máquina de moldeo por inyección. Después de esta pregelificación, las muestras del ensayo fueron dimensionalmente estables y tuvieron una

superficie no pegajosa. Para determinar el grado de soplado, la densidad en el estado curado, la fuerza de compresión del artículo conformado y la fuerza de cizallamiento, las piezas moldeadas fueron mantenidas en la estufa durante 38 minutos a 150 °C. Como puede verse de los resultados del ensayo en la tabla anterior, se logran buenos grados de soplado y una excelente fuerza de compresión y fuerza de cizallamiento tensil, con las piezas moldeadas de acuerdo con la invención. Estos materiales son por lo tanto excelentemente adecuados para dar rigidez y reforzar las estructuras huecas en el sector del automóvil.

Ejemplos 13-14

Los constituyentes de las composiciones de los ejemplos 13 y 14 listados más adelante se mezclaron en una amasadora de laboratorio, que podía vaciarse, hasta que la mezcla fue homogénea, durante cuyo tiempo se cuidó que la temperatura del material no excediera de los 50 °C.

Tabla 4

	13*	14
Resina epoxi líquida ¹⁾	55%	46%
Glicidil éter ²⁾	7%	5,8%
Acrilato núcleo/corteza ³⁾	10%	8,3%
Agente de soplado físico ⁴⁾	2%	1,7%
Diciandiamida	4%	3,3%
Aducto amina ⁵⁾	1%	0,8%
Carbonato de calcio ⁶⁾	7%	5,8%
Fibras de vidrio ⁷⁾	---	16,7%
Perlas de vidrio huecas ⁸⁾	14%	11,6%

ejemplos no inventivos

- 1) resina epoxi líquida basada en DGBA, epóxido equivalente 250
- 2) monoglicidiléter de un alcohol de 12 a 14 átomos de carbono, epóxido equivalente 314
- 3) copolímero basado en el metacrilato de metilo/ metacrilato de butilo, Tg 95 °C
- 4) perlas huecas de plástico "Expancel DU 140", Pierce & Stevens
- 5) acelerador en polvo fino con epóxido y grupos amino terciario
- 6) precipitado
- 7) fibras cortas de 17 µm de diámetro, 3 mm de largo
- 8) Scotchlite VS 5500, fuerza de compresión 38 MPa, 3M

Se conformaron cuerpos laminados con un grueso de capa del cuerpo laminado de 1,2 y 4 mm, a partir de la composición de acuerdo con el ejemplo 14 y se midió la resistencia de los mismos, siendo las condiciones de pregelificación de 5 minutos a 90 °C.

Para un ensayo de flexión de 3 puntos (de acuerdo con DIN 53293 ó EN 63), se prepararon muestras de ensayo con las dimensiones de 120 mm x 25 mm x 2,8 mm (no espumadas), y se aplicaron a una hoja metálica ELO de 0,8 mm de grueso. Después de mantener en la estufa calentando a 150 °C durante 38 minutos se midió el resultado de rigidez obtenido, registrándose los resultados de la medición en la tabla siguiente 5. Como puede deducirse de los resultados, las muestras del ensayo de pregelificación tienen una resistencia sobresaliente para la manipulación. Además, tienen un muy buen resultado de rigidez de los cuerpos laminados de acuerdo con la invención, comparados con la hoja ELO sin reforzar.

Tabla 5

	Resistencia en N después de			Resultado de rigidez ²⁾
	1 mm	2 mm	3 mm	
Ninguno ¹⁾	40,7	83,8	88,4	2,8 veces
Porcher 3697 ¹⁾	64,8	153,9	330,0	4,5 veces
G+L EE 201 ¹⁾	91,7	183,0	302,7	6,3 veces

¹⁾ tejido de fibra de vidrio
²⁾ comparado con la hoja de ELO de 0,8 mm

Aunque la invención ha sido particularmente mostrada y descrita con referencia a las versiones preferidas de la misma, se comprenderá por los expertos en la técnica, que pueden introducirse varios cambios en la forma y en los detalles, sin apartarse del espíritu y el ámbito de la invención como se define en las reivindicaciones del apéndice.

REIVINDICACIONES

1. Una composición termoestable expandible, que comprende:
 - 5 (a) por lo menos una resina epoxi líquida;
 - (b) por lo menos un polvo de polímero termoplástico finamente dividido que tiene una estructura núcleo-corteza;
 - (c) por lo menos un agente de soplado;
 - (d) por lo menos un agente de curado;
 - 10 (e) por lo menos un relleno; y
 - (f) fibras a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno, o fibras de poliéster.
2. La composición termoestable expandible de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un agente flexibilizador.
3. La composición termoestable expandible de la reivindicación 1 ó 2, que comprende adicionalmente un diluyente reactivo.
- 20 4. La composición termoestable expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque, la resina epoxi líquida tiene un peso molecular superior a 350.
5. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 4, en donde por lo menos una resina epoxi es un glicidil éter de un fenol polihídrico.
- 25 6. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizada porque, el agente flexibilizador se selecciona entre una resina epoxi modificada con caucho, una resina epoxi modificada con poliuretano, aductos de polioxialquilenos y poliepóxidos con terminales amino, aductos de ácido graso dímero y bisfenol A diglicidil éteres, aductos de polieterpolioles sobre resinas epoxi, resinas epoxi modificadas con polisulfuro o polimercaptano, copolímeros de acrilonitrilo con butadieno y/o isopreno y opcionalmente ácido (meta)acrílico con un contenido en acrilonitrilo entre 10 y 50% en peso, de preferencia entre 20 y 40% en peso, y con un contenido en ácido (meta)acrílico entre 0,0 y 1% en peso, o mezclas de los agentes flexibilizadores antes mencionados.
- 30 7. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizada porque, el diluyente reactivo se selecciona entre mono-, di-, o triglicidil éteres de mono alcoholes de 6 a 14 átomos de carbono, alquilfenoles, monoglicidiléter de aceite de cáscara de nuez de anacardos, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, éster de glicidilo de ácidos carboxílicos de 6 a 24 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.
- 35 8. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque, el polvo de polímero termoplástico es un homo- o copolímero de acetato de vinilo, un copolímero etileno/acetato de vinilo, un homo- o copolímero de cloruro de vinilo, un homo- o copolímero de estireno, un homo- o copolímero de (meta)acrilato, o un butirato de polivinilo o una mezcla de dos o más de estos polímeros y tiene un tamaño de partícula medio inferior a 1 mm.
- 45 9. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el polvo de polímero termoplástico está presente en una cantidad desde un 0,1% en peso hasta un 40% en peso.
10. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 9, la cual comprende por lo menos un polvo de polímero termoplástico que tiene una estructura núcleo-corteza y contiene una resina acrílica.
- 50 11. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el polvo de polímero termoplástico tiene una temperatura de transición vítrea de 70 °C a 120 °C.
- 55 12. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 11, la cual comprende un agente de curado seleccionado entre las guanidinas, guanidinas substituidas, ureas substituidas, las resinas de melamina, los derivados de la guanamina, las aminas terciarias cíclicas, las aminas aromáticas, los aductos de aminas sobre resinas epoxi o mezclas de los mismos.
- 60 13. La composición termoestable expandible de la reivindicación 12, en donde la guanidina substituida es la cianoguanidina (dicianodiamida) en una cantidad de hasta un 5% en peso.

- 5
14. La composición termoestable expandible de la reivindicación 12 ó 13, la cual comprende tradicionalmente un acelerador seleccionado entre el 2-etil-2-metilimidazol, el N-butilimidazol, el benzimidazol y los N-alquilimidazoles de 1 a 12 átomos de carbono, o los N-arilimidazoles, derivados de la triazina y compuestos de imidazol/triazina (por ejemplo las Z-azinas de 11 átomos de carbono).
- 10
15. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 14, la cual comprende por lo menos un agente químico de soplado seleccionado entre el grupo formado por el azobisisobutíronitrilo, azodicarbonamida, di-nitroso-pentametilentetramina, 4,4'- oxíbis(hidrazida del ácido bencenosulfónico), difenil-sulfona-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida y la p-toluensulfonil semicarbazida.
- 15
16. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 14, la cual comprende por lo menos un agente de soplado físico que consiste en microperlas huecas expandibles basadas sobre copolímeros de cloruro de polivinilideno o sobre copolímeros de acrilonitrilo/(meta)acrilato.
- 20
17. La composición termoestable expandible de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque, comprende adicionalmente rellenos, siendo por lo menos una parte de los rellenos, rellenos de poco peso seleccionados entre perlas metálicas huecas, perlas huecas de vidrio, "Fillite" (ceniza voladora), perlas huecas de plástico basado en resinas fenólicas, resinas epoxi o poliésteres o microperlas huecas con un material de pared de copolímeros de éster de ácido (meta)acrílico, poliestireno, copolímeros de estireno/(meta)acrilato, y en particular, de cloruro de polivinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres de ácido (meta)acrílico, perlas huecas de cerámica o rellenos orgánicos de poco peso, de origen natural, como por ejemplo cáscaras de nuez molida, harina de corcho o coque pulverizado.
- 25
18. Un procedimiento para la rigidez y/o para reforzar los componentes estructurales de la carrocería del vehículo, caracterizado por los siguientes pasos esenciales del procedimiento:
- 30
- a) mezclado de los constituyentes del aglutinante de acuerdo por lo menos con una de las reivindicaciones 1 a 17, a temperaturas por debajo de los 110 °C,
 - b) extrusión del aglutinante, a temperaturas de 60 °C hasta 110 °C,
 - c) enfriamiento del cuerpo laminado,
 - d) aplicación del cuerpo laminado al substrato metálico,
 - e) calentamiento del substrato a temperaturas entre 110 °C y 200 °C, durante lo cual la matriz de resina reactiva cura para dar una resina termoestable sobre el substrato.
- 35
19. Una hoja laminada extrusionada preparada de acuerdo con los pasos de la reivindicación 18 (a) a (c), caracterizada porque, después del paso (c) está pegajosa por lo menos una cara a temperatura ambiente, y puede ser apilada sin ningún cambio en las dimensiones y forma a temperaturas de hasta 50 °C, estando la cara pegajosa provista de una película protectora.
- 40
20. El empleo de la hoja laminada de acuerdo con las reivindicaciones 18 (a) a (c) ó 19, para dar rigidez y reforzar los componentes estructurales, en particular los componentes estructurales de la carrocería del vehículo, como por ejemplo los bastidores de la carrocería del vehículo, las puertas, la tapa del maletero, el capó del motor y/o los componentes del techo en la fabricación de automóviles.
- 45
21. Un procedimiento para dar rigidez y/o reforzar los componentes estructurales de la carrocería del vehículo, caracterizado por los siguientes pasos esenciales del proceso:
- 50
- a) mezclado de los constituyentes del aglutinante de acuerdo por lo menos con una de las reivindicaciones 1 a 17, a temperaturas por debajo de los 110 °C,
 - b) moldeo por inyección del aglutinante, a temperaturas de 60 °C hasta 110 °C,
 - c) enfriamiento de la pieza moldeada,
 - d) fijación de la pieza moldeada al substrato metálico o introducción dentro del espacio hueco al que hay que dar rigidez,
 - e) calentamiento a temperaturas entre 110 °C y 200 °C, durante lo cual el volumen del artículo conformado se expande desde un 50 hasta un 100 % y la matriz de la resina reactiva cura para dar una resina termoestable.
- 55
22. El artículo conformado moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque, no es pegajoso a temperatura ambiente después del paso (c).
- 60
23. El artículo conformado moldeado por inyección de acuerdo con las reivindicaciones 21 (a) a (c) ó 22, caracterizado porque, el soporte está fabricado de una hoja de acero galvanizado, aluminio o materiales termoplásticos, como por ejemplo la poliamida (PA), el sulfuro de polifenileno (PPS), el polifenilén éter (PPE), la polifenilén sulfona (PPSU) ó la polifenilén-imida (PPI).
- 65

24. El artículo conformado moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 26, caracterizado porque, la composición termoestable está reforzada con fibra.

5 25. El empleo de los artículos conformados de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones 21 (a) a (c), ó 22 a 24 para dar rigidez y reforzar los componentes de una hoja metálica y/o estructuras metálicas huecas, en particular los componentes huecos de la carrocería de un vehículo, como por ejemplo, los bastidores de la carrocería de un vehículo, los soportes y las columnas en la fabricación de automóviles.

10