

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 929**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/32 (2006.01)

B29C 44/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09783316 .4**

96 Fecha de presentación: **23.09.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2340275**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.07.2011**

54 Título: **Espuma estructural a base de epóxido con poliuretanos termoplásticos**

30 Prioridad:

28.10.2008 DE 102008053520

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

17.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

17.12.2012

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
FJI Patents Z01
40191 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**BARRIAU, EMILIE;
LAMMERSCHOP, OLAF;
ENGELS, THOMAS;
WUCHERPFENNIG, SVEN;
PADURSCHEL, PETRA;
MARCOLINI, MARIO y
RENKEL, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 392 929 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espuma estructural a base de epóxido con poliuretanos termoplásticos

La presente invención se refiere a las mezclas de resina epoxídica endurecibles y a base de espuma, que se pueden emplear en un estado espumado y endurecido como espumas estructurales para endurecer estructuras huecas metálicas. Las masas de espuma presentan una adherencia mínima de manera que por un lado se pueden moldear de forma apropiada en máquinas de fundición inyectada y por otro lado, debido a su adherencia reducida, no necesitan ningún método de envasado especial. Para disminuir la adherencia se añaden poliuretanos termoplásticos a las mezclas de resina epoxídica. Estos se eligen de tal manera que por un lado la masa no endurecida presenta la adherencia mínima deseada y por otro lado la masa endurecida presenta las propiedades mecánicas requeridas.

Se necesitan componentes ligeros con una resistencia estructural y una rigidez elevadas para una fabricación en serie constante, dimensionalmente estable, para múltiples campos de aplicación. En particular, en la construcción de vehículos debido al ahorro de peso que allí se desea, existe mayor necesidad de componentes ligeros de estructuras de paredes delgadas con suficiente rigidez y resistencia estructural. Una forma para lograr resistencia estructural y rigidez elevadas en componentes de bajo peso consiste en aprovechar piezas huecas, que se han fabricado a base de chapa delgada o placas de plástico. Sin embargo, las chapas de paredes delgadas tienden a una ligera deformación. Por ello se conoce desde hace algún tiempo la técnica de espumar este espacio hueco con una espuma estructural en las estructuras de cuerpos huecos, de manera que por un lado se evite o reduzca la deformación y por otro lado aumenten la resistencia y rigidez de estas piezas.

Normalmente, este tipo de medios de refuerzo y rigidez espumados son o bien espumas metálicas o contienen una resina endurecible térmicamente o bien aglutinantes como, por ejemplo, resinas epoxídicas. Estas composiciones contienen en general un agente o medio propulsor, materiales de relleno y materiales de relleno reforzantes como bolitas micro huecas de vidrio. Preferiblemente dichas espumas presentan una densidad de 0,3 hasta 0,7 g/cm³ en un estado espumado y endurecido. Estas espumas deben sobrepasar tras el endurecimiento temperaturas superiores a 130°C, preferiblemente superiores a 250°C, a corto plazo y sin resultar dañadas. Este tipo de composiciones endurecibles térmicamente, espumables contienen en general otros componentes como pueden ser medios de endurecimiento, medios auxiliares para el proceso, estabilizadores, colorantes o pigmentos, absorbedores de rayos UV así como elementos endurecedores de la adherencia.

La WO 96/37400 describe una estructura de refuerzo en forma de W, que contiene un material tipo resina, que se expande térmicamente y antes de su endurecimiento se introduce en el cuerpo hueco que se tiene que endurecer. La matriz polimérica que se va a endurecer consta preferiblemente de un sistema de un solo componente tipo masa o pasta, un caucho de acrilonitrilo-butadieno, materiales de relleno, bolitas de vidrio altamente resistentes, un endurecedor así como un acelerador y un agente o medio propulsor a base de un compuesto azo o un compuesto hidrazida.

En la WO 00/27920 se muestran composiciones expandibles de impermeabilización y aislamiento, que contienen mezclas de una resina o varias resinas termoplásticas y una resina epoxídica. Estas deben ser fundibles por inyección y poseen un ligero peso y una elevada resistencia a la presión. Como ejemplos de resinas termoplásticas se mencionan: Cauchos sólidos como los cauchos de estireno-butadieno y nitrilo-butadieno o bien los polímeros de poliestireno, como por ejemplo, los copolímeros de bloque SBS. La resina epoxídica es preferiblemente líquida.

La solicitud de patente alemana DE 102006048739 describe aglutinantes para la fabricación de materiales moldeados endurecibles térmicamente, que al menos contienen una resina epoxídica, al menos un poliéster sólido a temperatura ambiente, al menos un aglutinante, al menos un endurecedor y al menos un material de relleno.

Adicionalmente pueden contener "medios de flexibilización". Como medios de flexibilización se mencionan, por ejemplo, los cauchos sólidos. Ejemplos de cauchos sólidos adecuados son el polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno-acrilonitrilo, EPDM, caucho de isopreno sintético o natural, caucho de butilo o caucho de poliuretano. Son especialmente adecuados los cauchos sólidos parcialmente reticulados a base de copolímeros de isopreno-acrilonitrilo o butadieno-acrilonitrilo.

La WO 2007/004184 describe un material espumable térmicamente que contiene los componentes siguientes:

- a) Una resina epoxídica sólida, que esencialmente está libre de resina epoxídica líquida o semisólida,
- b) Un mejorador de la resistencia al impacto,
- c) Un endurecedor y

- d) Un medio propulsor que se activa con el calor

El mejorador de la resistencia al impacto puede presentar un material termoplástico. Se mencionan por ejemplo: Híbridos de epoxi-poliuretano y prepolímeros de isocianato (por ejemplo, polioles de poliéter terminados en un grupo isocianato), que presentan una masa molar comprendida entre 1000 y 10000 g/mol. Además se mencionan una serie de copolímeros de bloque como elementos que mejoran la resistencia al impacto. Estos pueden presentar una estructura núcleo-cápsula.

La WO 2007/025007 informa sobre una composición con los siguientes componentes:

- a) Al menos una resina epoxídica,
- b) Partículas de caucho con una estructura núcleo-cápsula
- c) Otro modificador de la resistencia al impacto o bien que mejora la resistencia y
- d) Un endurecedor latente activable por el calor.

Además la composición puede contener medios propulsores, que se podrán emplear como espuma estructural. Como componentes c) se mencionan por ejemplo los poliuretanos, que se derivan de los polioxialquilenos terminados en un grupo hidroxilo, como por ejemplo, el polipropilenglicol o el politetrahidrofuranodiol. Estos deberían mostrar un comportamiento termoplástico. En lugar de estos o adicionalmente a estos existen también los copolímeros de bloque, por ejemplo, aquellos en los cuales al menos un bloque polimérico presenta una temperatura vítrea inferior a 20°C (preferiblemente inferior a 0°C o inferior a -30°C o inferior a -50°C), por ejemplo, un bloque de polibutadieno o un bloque de poliisopreno. Al menos otro bloque del copolímero de bloque tiene una temperatura vítrea superior a 20°C (preferiblemente superior a 50°C o superior a 70°C), por ejemplo, un bloque de poliestireno o un bloque de polimetilmetacrilato. Como ejemplos concretos se mencionan: los copolímeros de bloque de estireno-butadieno-metacrilato de metilo, los copolímeros de bloque de metacrilato de metilo-butadieno-metacrilato de metilo y los copolímeros de bloque de butadieno-metacrilato de metilo.

Las piezas tridimensionales de las espumas estructurales se fabrican en la actualidad normalmente siguiendo un método de fundición inyectada. Debido a la cohesividad de los materiales a temperaturas superiores a 30°C, el material de partida no se puede utilizar como granulado para la fabricación parcial mediante el método de fundición por inyección. Por consiguiente para poder fabricar piezas según este método, se debe modificar la alimentación de material a la máquina de fundición por inyección lo que es caro. Se requiere una alimentación especial y por tanto no es posible efectuar la fabricación de las piezas en cualquier máquina de fundición habitual en el mercado.

Si se emplean fórmulas con un punto de fusión elevado, con el objetivo de aumentar la temperatura de reblandecimiento hasta unos 40°C, la pieza de espuma estructural se debe manipular a elevadas temperaturas en la máquina de fundición por inyección, para llenar los moldes. No se permiten temperaturas por encima de los 100°C, puesto que en ese caso la reacción de endurecimiento de la composición se interrumpe y esto puede conducir al bloqueo de la máquina.

La fabricación de piezas de fundición por inyección es posible únicamente con un gasto técnico considerable y de forma no muy adecuada debido a la elevada viscosidad a temperaturas superiores al punto de fusión de las resinas epoxídicas y en particular por la adherencia de las resinas epoxídicas fluidificadas. Esto hace que se requieran equipos especiales en las máquinas de tratamiento y aumenta por tanto los costes de inversión.

Debido a la cohesividad interna de la masa fundida el proceso de fluidez por la máquina de fundición inyectada y por los moldes de fundición empeora considerablemente y resulta difícil. La cohesividad o adherencia de la masa fundida en caliente a base de resinas epoxídicas puede llegar a ensuciar la instalación y a aumentar claramente los costes de limpieza. Para remediarlo se pueden emplear agentes separadores. Sin embargo, esto puede conducir a una corrosión en las herramientas y máquinas, que aumenta la necesidad de un mantenimiento.

La presente invención tiene el cometido de conseguir masas fundidas por inyección a base de resinas epoxídicas, en las cuales los problemas anteriormente mencionados no aparezcan o bien en una medida claramente reducida.

La presente invención hace referencia a una masa endurecible y expandible térmicamente que contiene

- a) Al menos un prepolímero epoxídico
- b) Al menos un endurecedor activable por el calor para el prepolímero epoxídico
- c) Al menos un medio aglutinante
- d) Al menos un poliuretano termoplástico, no reactivo, que se elija de los poliuretanos que tienen una cadena de poliéter

El poliuretano termoplástico d) es sólido preferiblemente a temperatura ambiente (22°C) y tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C, preferiblemente inferior a -30°C. Además a temperatura ambiente, el poliuretano termoplástico preferiblemente sólido d) tiene un campo de fusión o bien un campo de reblandecimiento según Kofler

que empieza por encima de los 100°C, preferiblemente a temperaturas superiores a 115°C.

A temperatura ambiente el poliuretano termoplástico sólido se caracteriza por que como sustancia pura presenta un alargamiento de rotura de al menos un 300%, preferiblemente de al menos un 400%.

5 La masa molar media del poliuretano más adecuado d), que se puede determinar por cromatografía de permeación en gel, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 50000 g/mol hasta 120000 g/mol, en particular en el intervalo de 55000 g/mol hasta 90000 g/mol

10 Los poliuretanos termoplásticos a base de poliéster con las propiedades anteriormente mencionadas son especialmente adecuados para que por un lado se consiga la adherencia mínima deseada de las masas conforme a la invención y por lo tanto su manipulación más simple mediante la fundición por inyección y por otro lado la masa endurecida adquiera la estabilidad mecánica requerida. Poliuretanos termoplásticos seleccionados de otra forma no conducen ni a la adherencia mínima deseada de la masa no endurecida ni reducen las propiedades mecánicas de la masa endurecida a valores que no satisfacen los requisitos. Por lo que existen masas consideradas como adecuadas, que en un estado endurecido tienen un módulo E de al menos 1000 MPa así como una resistencia a la compresión de al menos 15 MPa, mientras que las masas con valores inferiores se han considerado menos adecuadas para el objetivo de aplicación previsto

20 Los poliuretanos termoplásticos adecuados, que satisfacen los criterios expuestos, se obtienen en el comercio y con ayuda de estas especificaciones se pueden conseguir por ejemplo en España en Fa. Merquinsa o en Fa. Danquinsa GmbH en Alemania.

25 Como poliuretanos termoplásticos d) con las propiedades anteriormente mencionadas son especialmente adecuados los que contienen una cadena de policaprolactona-poliéster.

Los prepolímeros epoxídicos, conocidos también por el nombre de "resinas epoxídicas" pueden ser compuestos poliepoxicos básicamente saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos.

30 Las resinas epoxídicas adecuadas en el ámbito de la presente invención se eligen por ejemplo, preferiblemente entre las resinas epoxídicas del tipo bisfenol A, resinas epoxídicas del tipo bisfenol S, resinas epoxídicas del tipo bisfenol F, resinas epoxídicas del tipo fenol-novolak, resinas epoxídicas del tipo cresol-novolak, productos epoxi a base de numerosas resinas fenólicas modificadas por el dicitropentadieno, que se obtienen por reacción del dicitropentadieno con numerosos fenoles, productos epoxídicos del 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, resinas epoxídicas aromáticas como las resinas epoxídicas con estructura de base de naftalina y resinas epoxídicas con una base de fluoreno, resinas epoxídicas alifáticas como el éter de neopentilglicoldiglicidilo y el éter de 1,6-hexanodioldiglicidilo, resinas epoxídicas alicíclicas como el 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexanocarboxilato y el bis(3,4-epoxiciclohexil) adipato y resinas epoxídicas con un anillo como el isocianurato de triglicidilo.

40 En especial las resinas epoxídicas engloban por ejemplo el producto de reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina, el producto de reacción del fenol y el formaldehído (resinas de Novolak) y la epiclorhidrina, el éster de glicidilo así como el producto de reacción de la epiclorhidrina y el p-aminofenol.

45 Otros polifenoles, que por reacción con la epiclorhidrina (o epibromhidrina) proporcionan prepolímeros de resina epoxídica adecuados, son: Resorcina, 1,2-dihidroxibenzol, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxinaftalina.

50 Otros prepolímeros epoxídicos adecuados son los éteres de poliglicidilo de los polialcoholes o diaminas. Dichos éteres de poliglicidilo se derivan de los polialcoholes o de las diaminas. Dichos éteres de poliglicidilo proceden de polialcoholes como, por ejemplo, el etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano.

55 Otras resinas epoxídicas preferidas que se obtienen en el comercio comprenden en particular el óxido de octadecileno, la epiclorhidrina, el óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, metacrilato de glicidilo, diglicidiléter de bisfenol-A (por ejemplo, aquellos que se obtienen con los nombres comerciales de Epon 828, Epon 825, Epon 1004 y Epon 1010, de Hexion Specialty Chemicals Inc., DER-331, DER-332, DER-334, DER 732 y DER 736 de Dow Chemical Co.), el dióxido de vinilciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexeno, adipato de bis (3,4 - epoxi - 6 - metilciclohexilmetilo), Bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, resina epoxi alifática, modificada con propilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (por ejemplo, productos Krasol de Sartomer), resina de silicona con un contenido en funcionalidad epoxi, resinas epoxídicas ignífugas (por ejemplo "DER- 580", una resina epoxídica bromada del tipo bisfenol, que se comercializa en Dow Chemical Co.), 1,4-butanodioldiglicidiléter

de un Novolak de fenolformaldehído (por ejemplo, "DEN-431" y "DEN-438", de Dow Chemical Co.), así como resorcindiglicidiléter (por ejemplo, "Kopoxite" de Koppers Company Inc.), adipato de bis (3,4-epoxiciclohexilo), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-spiro-3,4-epoxi) ciclohexano-metadioxano, monóxido de vinilciclohexeno, 1,2-epoxihexadecano, éter alquilglicídico como, por ejemplo, C8-C10-alkil-glicidiléter (por ejemplo, "HELOXY Modififer 7" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), C12-C14-alkil-glicidiléter (por ejemplo, "HELOXY Modififer 8" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), butil-glicidiléter (por ejemplo, "HELOXY Modififer 61" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), cresilglicidiléter (por ejemplo, "HELOXY Modififer 62" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), p-tert.-butilfenilglicidiléter (por ejemplo, "HELOXY Modififer 65" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), glicidiléter polifuncional como por ejemplo glicidiléter de 1,4-butanodiol (por ejemplo, "HELOXY Modififer 67" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), glicidiléter de neopentilglicol (por ejemplo, "HELOXY Modififer 68" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidiléter de ciclohexanodimetanol (por ejemplo, "HELOXY Modififer 107" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetiloletano-triglicidiléter (por ejemplo, "HELOXY Modififer 44" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetilolpropano-triglicidiléter (por ejemplo, "HELOXY Modififer 48" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicidiléter de un poliol alifático (por ejemplo, "HELOXY Modififer 84" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diepóxido de poliglicol (por ejemplo, "HELOXY Modififer 32" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), bisfenol-F-epóxido (por ejemplo, "EPN-1138" o GY-281" de Huntsman Int. LLC), 9,9-bis-4-(2,3-epoxipropoxi)-fenilfluorenona (por ejemplo, "Epon 1079" de Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Otros compuestos preferidos desde el punto de vista comercial son, por ejemplo, los Araldit™6010, Araldit™GY-281, Araldit™ECN-1273, Araldit™ECN-1280, Araldit™MY-720, RD-2 de Huntsman Int.LLC; DEN™432, DEN™485 de Dow Chemical Co., Epon™812, 826, 830, 834, 936, 871, 872, 1001, 1031 etc de Hexion Specialty Chemicals Inc. y HPT™1071, HPT™1079 asimismo de Hexion Specialty Chemicals Inc., como las resinas Novolak por ejemplo Epi-Rez™ 5132 de Hexion Specialty Chemicals Inc., ESCN-001 de Sumitomo CHemical, Quatrex 5010 de Dow Chemical Co., Re 305S de Nippon Kayaku, Epiclón™ N673 de DaiNippon Ink Chemistry o bien Epicote™152 de Hexion Specialty Chemicals Inc.

Además se pueden emplear los siguientes poliepóxidos al menos en alguna proporción: Ester de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, los productos de reacción del glicidol o de la epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos como el ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o ácido graso dimérico.

El equivalente epoxídico de los poliepóxidos apropiados puede variar entre 150 y 50000, preferiblemente entre 170 y 5000. Por ejemplo, es adecuada una resina epoxídica a base de epiclorhidrina/bisfenol A, que tenga un peso equivalente en epóxidos de 475 hasta 550 g/eq o bien un contenido en grupos epóxido del orden de 1820 hasta 2110 mmol/g. El punto de reblandecimiento determinado según RPM 108-C se sitúa entre 75 y 85°C.

Por lo que la masa endurecible y expandible térmicamente puede al menos contener un prepolímero epoxídico a), que a temperatura ambiente (22°C) sea líquido. Esto facilitará la manipulación de la masa en la fundición por inyección. Normalmente la presencia de un prepolímero epoxídico líquido a temperatura ambiente conduce a una adherencia no deseada. Sin embargo, ésta se reduce considerablemente por el poliuretano termoplástico d) presente conforme a la invención, de manera que la masa se puede manejar bien en el proceso de fundición por inyección.

Como prepolímeros epoxídicos líquidos a temperatura ambiente se emplean preferiblemente los productos de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A o bisfenol F. Normalmente estos tienen pesos de equivalentes de epóxido entre unos 150 hasta 480.

Como endurecedor se emplean los endurecedores activables o latentes térmicamente para el sistema resina epoxídica-sistema de aglutinante. Estos se pueden elegir entre los siguientes compuestos: Guanidina, guanidina sustituida, ureas sustituidas, resinas de melanina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas y/o sus mezclas. Los endurecedores pueden intervenir en la reacción de endurecimiento de forma estequiométrica o bien catalítica. Ejemplos de guanidinas sustituidas son la metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y en especial la cianoguanidina (dicianodiamida). Como representantes de los derivados de guanamina adecuados se mencionan las resinas de benzoguanamina alquiladas, las resinas de benzoguanamina o de metoximetil-etoximetilbenzoguanamina. La más adecuada es la dicianamida.

Adicionalmente o bien en lugar de los endurecedores mencionados se pueden emplear ureas sustituidas eficazmente en una reacción catalítica. Se trata de la p-clorofenil-N,N-dimetilurea (Monuron), 3-fenil-1,1-dimetilurea (Fenuron) o bien 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (Diuron). En principio se pueden emplear también aminas acrílicas o alquílicas terciarias eficaces catalíticamente, como por ejemplo, benzildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina. Además se pueden emplear preferiblemente diversos derivados sólidos del

- imidazol como aceleradores eficaces catalíticamente. Podemos mencionar el 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, benzimidazol así como N-C₁ hasta C₁₂-alquilimidazoles o N-arilimidazoles. Además los aductos de los compuestos amino a las resinas epoxídicas son adecuados también como aditivos que aceleran los procesos de endurecimiento. Los compuestos amino más adecuados son las aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cíclicas. Los compuestos epoxi adecuados son, por ejemplo, los poliepóxidos a base de éteres de glicidilo del bisfenol A o F o de la resorcina. Ejemplos concretos de dichos aductos son los aductos de las aminas terciarias como el 2-dimetilaminoetanol, la piperazina N-sustituida, la homopiperazina N-sustituida, los aminofenoles N-sustituidos en di- o poliglicidileter del bisfenol A ó F o de la resorcina.
- Como medios propulsores son adecuados en principio todos los medios propulsores conocidos como, por ejemplo, los "medios propulsores químicos" que liberan gases o los "medios propulsores físicos", es decir bolitas huecas expandibles. Ejemplos de los medios propulsores mencionados al principio son el azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, di-nitrosopentametilentetramina, hidrazida del ácido 4,4'-oxibisbenzolsulfónico, difenilsulfon-3,3'-disulfhidrazida, benzol-1,3-disulfhidrazida, p-toluolsulfonilsemicarbazida. Se emplean preferiblemente las microbolitas huecas de plástico expandible a base de copolímeros de cloruro de polivinilideno o bien los copolímeros de acrilonitrilo/(met)acrilato. Estas se conocen por los nombres de "Dualite®" o bien "Expancel®" de las empresas Pierce & Stevens o bien Casco Nobel.
- La cantidad de medio propulsor se elige de tal forma que el volumen de la masa al calentarse a la temperatura de activación (o bien temperatura de expansión) aumenta de forma irreversible al menos un 10%, preferiblemente al menos un 20% y al menos un 50%. Se entiende que la masa además de su expansión térmica normal y reversible de acuerdo con su coeficiente de expansión térmico, incrementa su volumen en comparación con el volumen de partida a temperatura ambiente (22°C) al calentarse a la temperatura de activación, todo ello de forma irreversible, por lo que al volverse a enfriar a temperatura ambiente es al menos un 10%, preferiblemente al menos un 20% y en particular al menos un 50% más grande que antes. El grado de expansión indicado se refiere también al volumen de la masa a temperatura ambiente antes y después del calentamiento previo a la temperatura de activación. El valor límite del grado de expansión, es decir el incremento irreversible del volumen, se puede ajustar eligiendo la cantidad de medio propulsor que deberá ser inferior al 300%, en particular inferior al 200%.
- La temperatura de activación se sitúa preferiblemente en el intervalo de 120 hasta 220°C. Esta temperatura debe mantenerse preferiblemente durante un periodo de tiempo, es decir entre 10 y 150 minutos.
- Preferiblemente la masa contiene como componente adicional e) al menos un copolímero de bloque. Este se elige preferiblemente entre aquellos que contienen un primer bloque polimérico con una temperatura de transición vítrea inferior a 15°C, en particular inferior a 0°C y un segundo bloque polimérico con una temperatura de transición vítrea superior a 25°C, en particular superior a 50°C. Además los bloques poliméricos adecuados son aquellos que se eligen entre los que existe un primer bloque polimérico que puede ser un bloque de polibutadieno o de poliisopreno, y un segundo bloque polimérico que puede tratarse de un bloque de poliestireno o bien de polimetilmetacrilato.
- Por ejemplo, el copolímero de bloque e) se elige entre los copolímeros con la siguiente composición de bloque: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster de ácido glicidil(met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-anhídrido de ácido maleico, éster de ácido (met)acrílico-butacrilato-éster de ácido (met)acrílico, preferiblemente metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.
- Los copolímeros de bloque antes mencionados equivalen a aquellos que también se pueden emplear en el ámbito de la WO2007/025007 citada al principio. De este documento de la página 25, fila 21 hasta la página 26 fila 9 se pueden deducir otras configuraciones posibles. Allí se pueden hallar referencias cruzadas a documentos, en los cuales se ha descrito la fabricación de dichos copolímeros de bloque.
- Tal como se ha mencionado, la composición de estos copolímeros de bloque se define de manera que para cada bloque se indica una unidad monomérica. Esto se entiende de manera que el copolímero de bloque contiene respectivamente bloques poliméricos de los monómeros mencionados. Es decir en el caso de los bloques poliméricos individuales se pueden reemplazar hasta 20 ml/% de los monómeros mencionados por otros comonómeros. Esto sirve en particular para los bloques de polimetilmetacrilato.
- Los mencionados copolímeros de bloque mejoran la resistencia al impacto de las masas endurecidas conforme a la invención, en particular a temperaturas inferiores a 0°C.
- Adicionalmente o en lugar de los copolímeros de bloque anteriormente mencionados la masa conforme a la invención puede contener partículas de caucho como otros componentes f). Estas contribuyen a mejorar la resistencia al impacto de la masa endurecida, en particular a temperaturas inferiores a 0°C. Estas partículas de caucho presentan preferiblemente una estructura núcleo-cápsula.

5 Resulta preferible que las partículas de caucho con la estructura núcleo-cápsula tengan un núcleo de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y una cubierta de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea superior a 25°C. Las partículas de caucho preferidas con una estructura núcleo-cápsula pueden constar de un dieno-homopolímero, un dieno-copolímero o un polisiloxano-elastómero y/o una cápsula de un (met) acrilato de alquilo-homopolímero o copolímero.

10 Por ejemplo, el núcleo de esta partícula núcleo-cápsula puede contener un dieno-homopolímero o copolímero, que se puede elegir entre un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno o varios monómeros insaturados etilénicamente, como por ejemplo, los monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros similares. El polímero o copolímero de la cápsula puede contener, por ejemplo, como monómeros: (met) acrilatos, como en particular el metacrilato de metilo, monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, el estireno), cianuro de vinilo (por ejemplo, el acrilonitrilo), ácidos insaturados o anhídridos (por ejemplo, ácido acrílico), (met) acrilamidas y monómeros similares, que conducen a polímeros con una temperatura vítrea elevada adecuada.

15 El polímero o copolímero de la cápsula puede presentar grupos ácidos, que pueden estar reticulados por un enlace de carboxilato metálico, por ejemplo, formando una sal con cationes metálicos bivalentes. Además el polímero o copolímero de la cápsula pueden estar reticulados por un enlace covalente, en el que se incluyen monómeros que presentan dos o más dobles enlaces por molécula.

20 Como núcleo se pueden emplear otros polímeros tipo caucho, como por ejemplo el polibutilacrilato o bien los elastómeros de polisiloxano, como por ejemplo el polidimetilsiloxano, en particular el polidimetilsiloxano reticulado.

25 La estructura típica de estas partículas núcleo-cápsula consiste en que el núcleo corresponda al 50 hasta el 95% en peso de la partícula núcleo-cápsula y la cápsula sea el 5 hasta el 50% en peso de esta partícula.

30 Preferiblemente estas partículas de caucho son relativamente pequeñas. Por ejemplo, el tamaño medio de las partículas puede encontrarse en el intervalo de aproximadamente 0,03 hasta 2 µm, en particular de unos 0,05 hasta 1 µm (como, por ejemplo, se determina mediante el método de dispersión luminosa. Asimismo se pueden emplear partículas núcleo-cápsula más pequeñas, por ejemplo, aquellas cuyo diámetro medio sea inferior a unos 500 nm, en particular inferior a unos 200 nm. Por ejemplo, el tamaño de partícula medio puede ser de unos 25 hasta aproximadamente 200 nm.

35 La fabricación de este tipo de partículas núcleo-cápsula es bien conocida, tal como se describe en WO 2007/025007 en la página 6, filas 16 hasta 21. Las fuentes de referencia comerciales de este tipo de partículas núcleo-cápsula se indican en el último párrafo de la página 6 hasta el primer párrafo de la página 7. Aquí se hace alusión a estas fuentes de referencia. Además se habla de los métodos de fabricación que se describen en las páginas 7 y 8 del mencionado documento.

40 Para informaciones más detalladas respecto a las partículas adecuadas núcleo-cápsula, se alude asimismo al mencionado documento WO 2007/025007, que contiene la información correspondiente en la página 8 fila 15 hasta la página 13 fila 15.

45 Esta misma función como las anteriormente mencionadas partículas de caucho con estructura núcleo-cápsula pueden asumir partículas inorgánicas que tenga una cubierta de polímeros orgánicos. Con ello otra configuración preferida de la presente invención se caracteriza porque la masa conforme a la invención contiene como componente adicional g) partículas inorgánicas, que presentan una cubierta de polímeros orgánicos.

50 En esta configuración la masa conforme a la invención contiene preferiblemente partículas inorgánicas, que presentan una cubierta de polímeros orgánicos, donde los polímeros orgánicos se eligen entre los homo- o copolímeros de éster de ácido acrílico y/o metacrílico y al menos un 30% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico polimerizados.

55 Los ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico equivalen preferiblemente a ésteres de metilo y/o etilo, donde en particular al menos una parte del éster se presenta como éster de metilo. Adicionalmente los polímeros pueden contener también ácidos acrílicos y/o metacrílicos, lo que puede mejorar la unión de los polímeros orgánicos a la superficie de las partículas inorgánicas. Por lo que en este caso se prefiere en particular que las unidades monoméricas del ácido acrílico y/o metacrílico no esterificado se encuentren en aquel extremo de la cadena polimérica, que se una a la superficie de la partícula inorgánica.

60 Por lo que es preferible que los polímeros orgánicos consten de cómo mínimo un 80% en peso de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. En particular pueden constar de hasta un 90% en peso, 95% en peso o de su

totalidad. Siempre que los polímeros orgánicos contengan otros monómeros que no sean estos ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico o bien ácido acrílico y/o metacrílico no esterificado, estos se elegirán preferiblemente de los comonómeros que presenten grupos epoxi, hidroxilo y/o carboxilo.

5 Los polímeros orgánicos de la cubierta o envolvente no se encuentran reticulados o bien únicamente débilmente reticulados, de manera que no más del 5% de las unidades monoméricas de una cadena están reticuladas con las unidades monoméricas de otra cadena. Por lo tanto es preferible que los polímeros próximos a la superficie de las partículas inorgánicas presenten una reticulación más fuerte que fuera en la cubierta. En particular la cubierta tiene una estructura tal que al menos un 80%, en particular al menos un 90% y preferiblemente al menos un 95% de las cadenas poliméricas están unidas por un extremo a la superficie de las partículas inorgánicas.

10 Las partículas inorgánicas presentan un tamaño medio de partícula del orden de 1 hasta 1000, en particular de 5 hasta 30 nm antes de aplicar la cubierta de polímeros orgánicos. El tamaño de partícula se conoce a través del método de dispersión luminosa así como mediante microscopía de electrones.

15 La envuelta o cubierta de polímeros orgánicos presenta una densidad inferior a la propia de las partículas inorgánicas. Preferiblemente la cubierta de polímeros orgánicos tiene un grosor tal que la relación ponderal del núcleo orgánico respecto a la cubierta de polímeros orgánicos se sitúa en el intervalo de 2:1 hasta 1:5, preferiblemente en el intervalo de 3:2 hasta 1:3. Esto dependerá de la elección de las condiciones de reacción al crecer la cubierta de polímeros orgánicos sobre las partículas inorgánicas.

20 En general las partículas inorgánicas se eligen entre metales, óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos. Se pueden presentar también formas mixtas de óxidos, hidróxidos y carbonatos, como por ejemplo los carbonatos básicos o los óxidos básicos. Si se eligen partículas inorgánicas de metales, se tienen en cuenta preferiblemente metales como el hierro, cobalto, níquel o aleaciones de los mismos, que al menos poseen un 50% en peso de uno de estos metales. Los óxidos, hidróxidos o las formas mixtas de los mismos se eligen preferiblemente entre el silicio, cerio, cobalto, cromo, níquel, zinc, titanio, hierro, itrio, zirconio y/o aluminio. También son posibles formas mixtas como partículas de aluminosilicatos o de vidrios silicatados. Se prefieren en particular el óxido de zinc, los óxidos o hidróxidos de aluminio así como de SiO₂ o bien las formas oxidadas de silicio conocidas como "sílices". Además las partículas inorgánicas pueden estar compuestas de carbonatos, como el carbonato de calcio, o de sulfatos, como por ejemplo el sulfato de bario.

25 Naturalmente también es posible que las partículas con núcleos inorgánicos compuestos de forma diferente se encuentren unas junto a otras.

30 Para la fabricación de las partículas inorgánicas que presenten una corteza de polímeros orgánicos se puede proceder tal como se ha descrito en la WO 2004/111136 A1, en un ejemplo de carga de óxido de zinc con ácidos carboxílicos de éter de alquileno. Según esta forma de proceder se suspenden las partículas inorgánicas no tratadas en un disolvente apolar o poco polar, se añaden luego los componentes monoméricos o prepoliméricos de la corteza, se separa el disolvente y empieza la reacción de polimerización, por ejemplo de forma radical o fotoquímica. Se puede proceder también de manera análoga al método de fabricación descrito en EP 1 469 020 A1, donde como componente de revestimiento orgánico para las partículas se emplean monómeros o prepolímeros del material envolvente. También es posible una fabricación de partículas envolventes mediante la "atom transfer radical polymerization", tal como se ha descrito para la polimerización de n-acrilato de butilo sobre nanopartículas de ácido silícico en: G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.-P. Varion: "Atom Transfer Radical Polymerization of n-butyl Acrylate from Silica Nanoparticles", J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 4924-4301(2001).

35 Además se puede hacer alusión al método de fabricación descrito en WO 2006/053640. Para la presente invención se han elegido núcleos inorgánicos, como los descritos en WO 2006/053640 de la página 5, fila 24 hasta la página 7, fila 15, con su método de fabricación. El revestimiento de estos núcleos se realiza de forma análoga a como se ha descrito en este documento desde la página 10, fila 22, hasta la página 15, fila 7. Por lo que se puede seguir también la propuesta de este documento (página 15, filas 9 hasta 24), de que los núcleos inorgánicos previamente a la polimerización de la cubierta se sometan a un tratamiento previo. Ello se menciona en: "En particular en el empleo de núcleos inorgánicos es también preferible que el núcleo sea sometido a un pretratamiento antes de la polimerización de la cubierta, que facilite la unión de la cubierta. Este puede consistir en una funcionalización química de la superficie de partículas, como la que se conoce de la literatura para los diferentes materiales inorgánicos. En particular puede ser preferible aplicar a la superficie dichas funciones químicas, que faciliten un entrecruzamiento de los polímeros de la cubierta. Aquí como ejemplos se mencionan, en particular, los dobles enlaces terminales, las funciones epoxi, así como los grupos policondensables. La funcionalización de las superficies que llevan grupos hidroxilo con polímeros se conoce de la EP-A-337 144".

40 En general las mezclas de sustancias que se emplean conforme a la invención contienen además de materiales de relleno conocidos como, por ejemplo, creta, hollín, carbonato de calcio-magnesio, talco, feldespato triturado así

como materiales de relleno silicatados del tipo de silicatos de aluminio-magnesio, calcio, por ejemplo, wollastonita, clorita. Preferiblemente se pueden emplear materiales de relleno que contengan mica, en particular se prefiere aquí un material de relleno de dos componentes a base de mica moscovita y cuarzo con un contenido mínimo en metales pesados.

5

Para reducir el peso la mezcla de materiales puede contener además de los materiales de relleno conocidos como "normales" los llamados materiales de relleno ligeros. Estos proceden del grupo de las bolitas huecas de metal como las bolitas huecas de acero, bolitas huecas de vidrio, la ceniza volátil (filita), las esferas huecas de materiales sintéticos a base de resinas de fenol, las resinas epoxi o los poliésteres, las microbolitas huecas expandidas con material a base de copolímeros de éster de ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímeros de estireno-metacrilato así como en particular de cloruro de polivinilideno, así como copolímeros de cloruro de vinilideno con ésteres de acrilonitrilo y/o ácido (met)acrílico, bolitas huecas de cerámica o materiales de relleno ligeros orgánicos de origen natural como las cortezas de las nueces, por ejemplo las cortezas de la nuez de anacardo, nuez de coco o de cacahuete, así como el serrín o polvo de corcho. Se prefieren de manera particular los materiales de relleno ligeros a base de microbolitas huecas, que garanticen en la matriz de material moldeado endurecida una elevada resistencia a la presión del material moldeado.

10

15

En una configuración especialmente preferida las masas endurecibles térmicamente contienen además fibras, por ejemplo a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas – por ejemplo, fibras de aluminio, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster, donde estas fibras son preferiblemente fibras de pulpa o fibras artificiales cortadas, que tienen una longitud de fibra entre 0,5 y 6 mm y un diámetro de 5 hasta 20 μm . Se prefieren en particular fibras de poliamida del tipo de las fibras de aramida o incluso fibras de poliéster.

20

Además las masas endurecibles conforme a la invención pueden contener otros aditivos o medios auxiliares como plastificantes, medios auxiliares reológicos, reticulantes, agentes aglomerantes o adhesivos, medios protectores del envejecimiento, estabilizadores y/o pigmentos de color. Según los requisitos en lo que se refiere a las características de la manipulación, la flexibilidad, la acción de refuerzo requerida así como la unión adhesiva a los sustratos, las proporciones de cada uno de los componentes variarán de forma proporcional.

25

En caso de necesidad las composiciones conforme a la invención pueden contener diluidores de reactivos para ajustar el comportamiento de fluidez. Los diluidores de reactivos en el sentido de esta invención son sustancias poco viscosas que contienen grupos epoxi (éter de glicidilo o éster de glicidilo) con estructura alifática o aromática. Ejemplos típicos de diluidores de reactivos son el mono-, di- o triglicidiléter de monoalcoholes C_6 hasta C_{14} o bien alquifenoles así como el monoglicidiléter del aceite de corteza de anacardo, diglicidiléter de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentadiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, éter de triglicidilo del trimetilolpropano así como los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos C_6 - hasta C_{24} o de sus mezclas.

35

Los intervalos típicos para los componentes esenciales son, indicados en porcentaje en peso respecto a la masa total:

40

- a) Prepolímero de epóxido: 10-65%, preferiblemente 20-60%
- b) Endurecedor que se activa por el calor para el prepolímero: 1 hasta 10%, preferiblemente 2-8%
- c) Medio propulsor: 0,5 hasta 10%, preferiblemente 1 hasta 5%
- d) Poliuretano termoplástico no reactivo : 1 hasta 50%, preferiblemente 5 hasta 35%, en particular 10-20%
- e) Copolímero de bloque: 0-50, preferiblemente 5 hasta 30%
- f) Partículas de caucho: 0-40%, preferiblemente al menos 5 y máximo 25%
- g) Partículas inorgánicas, que presentan una envuelta o cubierta de polímeros orgánicos: 0-40%, preferiblemente al menos 5 y como máximo 25%
- h) Materiales de relleno 0-50%, preferiblemente al menos un 5 y como máximo un 30%

45

50

de manera que la suma de los componentes totales es un 100% en peso.

Las composiciones conforme a la invención se pueden fabricar fácilmente en forma de granulado y se pueden almacenar y transportar en los recipientes convencionales, grandes bolsas, sacos o barriles. Se pueden luego manipular en las instalaciones convencionales de fundición por inyección sin dispositivos especiales para su almacenamiento, dosificación y transporte. Las espumas estructurales que se fabrican a partir de estas composiciones tienen unas buenas características cuando se someten a una presión o flexión, comparables a las de las composiciones ya conocidas a base de epóxidos. Además no se constata ninguna adherencia de los cuerpos moldeados o granulados a temperaturas por debajo de 45°C.

60

Preferiblemente de las composiciones endurecibles térmicamente expandibles se fabrican cuerpos moldeados expandibles térmicamente en un procedimiento de fundición por inyección a presiones y temperaturas bajas, que luego se pueden emplear para reforzar y/o intensificar las estructuras metálicas.

5 Por ejemplo, para ello se puede extrusionar la mezcla de sustancias con ayuda de una extrusora a una temperatura del orden de 50 hasta 100°C mediante una matriz y se puede cortar en pedazos tras enfriar a una temperatura inferior a 50°C. En la extrusión a través de una matriz moldeada del modo correspondiente y cortando a la longitud deseada se pueden fabricar cuerpos moldeados, cuya forma se adapte al espacio hueco endurecido. De este modo se obtiene, por ejemplo, un cuerpo moldeado a base de una masa reactiva, reticulante y expandible al menos un
10 20% a una temperatura del orden de 120 hasta 220°C.

Como alternativa a ello se elige un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a base de una mezcla de sustancias tal como se ha descrito antes, donde la mezcla de sustancias se coloca en un molde de fundición para inyección a una temperatura entre 50 y 100°C y se desmolda tras enfriar a una temperatura inferior a 50°C.

15 Para ello se puede partir de una mezcla de sustancias que se ha introducido en la extrusora previamente agitada pero como una masa no moldeada, o bien se ha creado tras la mezcla en la propia extrusora de las materias primas. Sin embargo también es posible introducir la mezcla de sustancias en forma del granulado anteriormente descrito. Esta se funde antes de ser introducida en la extrusora o preferiblemente en la propia extrusora y se comprime en
20 este estado en el molde para la fundición inyectada.

Esta variante del método se caracteriza por las siguientes etapas esenciales del proceso:

- 25 a) Mezcla de los componentes de la composición descrita antes, a temperaturas por debajo de 100°C, preferiblemente entre 80 y 95°C
- b) Extrusión de la composición a temperaturas inferiores a 100°C, preferiblemente a 80°C hasta 95°C, con la formación de granulado sobre una tira metálica enfriada.
- c) Enfriamiento del granulado así moldeado
- 30 d) Deposición del granulado, preferiblemente en depósitos, bolsas grandes, barriles o sacos
- e) Transporte del granulado a una máquina de fundición por inyección
- f) Fusión del granulado a temperaturas por debajo de 100°C e inyección de la masa fundida en el molde previamente establecido de la máquina de fundición por inyección
- g) Enfriamiento del material moldeado creado y extracción del material moldeado del molde

35 Gracias al contenido de poliuretano termoplástico d) se reduce la adhesividad de la masa que contiene resina epoxídica, de manera que para el proceso de extrusión o de fundición inyectada no se debe emplear ningún agente o medio propulsor.

40 La presente invención comprende además un material moldeado fundido por inyección o extrusionado que consta de una masa expandible y endurecible térmicamente según la descripción anterior.

La aplicación principal del material moldeado conforme a la invención es reforzar o atiesar los componentes, en particular los componentes para artículos blandos o para piezas de la carrocería como la estructura de la carrocería, las puertas, el techo del maletero, el capó del motor y/o piezas del techo del coche. Por lo tanto la presente
45 invención comprende también un vehículo o un componente metálico, que está reforzado con al menos uno de los materiales moldeados descritos con anterioridad que se obtienen por extrusión o por fundición inyectada.

En particular la presente invención consiste en un método para el refuerzo, la atenuación, el aislamiento y/o estanqueidad de los componentes huecos, donde se fija un material moldeado obtenido conforme a la invención a una pared interior del componente hueco previamente al acabado del componente hueco, luego se cierra el componente hueco y se calienta a una temperatura del orden de 120 a 220°C, preferiblemente durante un intervalo de tiempo de 10 a 150 minutos.

50 Para este procedimiento se utiliza el convencional proceso de producción para estructuras huecas estiradas longitudinalmente en la construcción de vehículos, por ejemplo, para el bastidor o marco que rodea la célula de seguridad. Estas estructuras huecas se encuentran acabadas normalmente de tal forma que se fabrican dos semi-cortezas de metal moldeadas del modo correspondiente y estas semi-cortezas se unen a la estructura hueca del bastidor o bien a una parte de la misma. Dichas estructuras huecas o soportes huecos son, por ejemplo, la columna A-, B- o C- de una carrocería de automóvil, que soporta la estructura del techo o bien el larguero techo, la traviesa
55 así como las piezas de la rueda o el soporte del motor. Como es habitual en la técnica al insertar los llamados "pillar filler" o "baffles" en este tipo de estructuras huecas, el material moldeado que se obtiene conforme a la invención se puede fijar con ayuda de un elemento de fijación o de un segmento superficial adhesivo a la superficie de una semi

corteza que se encuentra en la pared interior del espacio hueco, antes de unirse a otra semi corteza para formar la estructura hueca.

5 Para ello se moldea el material moldeado obtenido conforme a la invención de tal forma que se disponga verticalmente al eje longitudinal de la sección vista de la forma transversal del espacio hueco. El material moldeado tiene unas dimensiones tales que antes de levantar espuma prácticamente no se encuentra en contacto con ningún punto de la pared interior del espacio hueco. Si se mira desde estos puntos de contacto existe una hendidura de un grosor aproximado de 1 hasta 10 mm, preferiblemente de unos 2 hasta 4 mm, entre las superficies límite situadas paralelamente al eje longitudinal del material moldeado y las paredes interiores de la pieza hueca. Esta hendidura garantiza que los diversos líquidos del proceso con los cuales se trata la carrocería propiamente, puedan llegar a todas las piezas o partes del interior de las paredes del espacio hueco. La hendidura se cierra únicamente en el caso de una expansión térmica del material moldeado, a través de la cual se consigue el refuerzo, aislamiento y/o hermeticidad de las piezas de construcción hueca. Los elementos distanciadores en los materiales de moldeo pueden garantizar que esta hendidura se forma y se mantiene antes de que se cree la espuma del material moldeado.

Ejemplos prácticos:

20 La eficacia conforme a la invención de los componentes d), del poliuretano termoplástico, no reactivo, que se elige entre los poliuretanos que tienen una cadena de poliéster, se ha examinado en la fórmula siguiente. Para ello se han empleado distintos poliuretanos no reactivos, termoplásticos, que se abreviarán como "TPU" en la exposición siguiente.

Fórmula o receta de la estructura:

- 25
1. Resina epoxídica: 40% en peso
 2. TPU: 15% en peso
 3. Carbonato de calcio: 11% en peso
 4. Bolitas de vidrio: 24,6% en peso
 - 30 5. Diciandiamida + acelerador (Ajicure AH 300, un derivado de fenurona): 6% en peso
 6. Medio propulsor físico (Expancel 091 DU 140, Akzo Nobel): 2% en peso
 7. Ácido silícico pirolítico: 1% en peso
 8. Hollín: 0,4% en peso

35 Estos componentes se mezclaban del modo siguiente: el componente 2 se incorporaba al componente 1 en un mezclador planetario a 120°C. Luego la mezcla se enfriaba a 80°C, se añadían los componentes 3 y 4 y se agitaba durante 30 minutos. A continuación se añadían los componentes 5, 6, 7 y 8 y se agitaba durante 10 minutos. Luego se evacuaba la mezcla durante 5 minutos.

40 A partir de las mezclas no o bien poco adhesivas conforme a la invención se podían fabricar las piezas de fundición inyectada con los parámetros siguientes: Temperatura 20 hasta 80°C, velocidad de dosificación: 15 m/min, presión de retorno: 5 bar; volumen de dosificación: 8 cm³, presión de inyección: 350 bar.

45 Tras la formación de espuma y el endurecimiento a 150°C las masas presentaban un grado de expansión en un amplio intervalo entre el 48 y el 85%, en general en un intervalo más estrecho entre el 60 y el 80%.

50 La capacidad de fundirse por inyección de las masas se evaluaba en función de la adherencia. Como parámetros mecánicos esenciales de la masa endurecida y espumada se determinaba el módulo E y la resistencia de compresión, medidos respectivamente en MPa. Según ello, se consideran apropiadas aquellas masas que en un estado endurecido tienen un módulo E de al menos 1000 MPa así como una resistencia a la compresión de al menos 15 MPa, mientras que las masas con valores inferiores para el objetivo de aplicación previsto se consideran menos apropiadas. Las mezclas adecuadas cumplen tanto los requisitos de adhesividad baja en un estado no endurecido así como los requisitos de las propiedades mecánicas mencionadas en un estado endurecido y espumado.

55 Como muestra en blanco se fabricaba una masa que no contenía TPU. Los componentes restantes conforme a la lista anteriormente mencionada se calculaban con respecto al 100% en peso. Esta muestra en blanco tenía ciertamente después de su espumación y endurecimiento (grado de expansión: 69%) un módulo E de 1237 MPa y una resistencia a la compresión de 26,5 MPa, cumplía las exigencias mecánicas, pero debido a su elevada adherencia no era fácilmente inyectable.

60

Los ejemplos siguientes conforme a la invención cumplían todos los requisitos:

ES 2 392 929 T3

Ejemplo 1:

5 TPU = poliuretano a base de poliéster, masa molar media 62.150 ± 100 , intervalo de fusión según Kofler 155 hasta 165°C , resistencia a la tracción conforme a DIN 53.504: 35 MPa, alargamiento de rotura conforme a DIN 53.504: 420%, temperatura de transición vítrea (DSC, 10°C por minuto): -22°C .

10 La masa era poco adhesiva e inyectable sin revestimiento. Valores tras la espumación y el endurecimiento: grado de expansión 74%, módulo E 1109 MPa, resistencia a la compresión: 22 MPa
Se empleaba un 10% en peso de este TPU en la mezcla anterior y los porcentajes de los demás componentes se calculaban con respecto al 100%. Se obtenían los valores siguientes: masa inyectable sin revestimiento, grado de expansión tras endurecerse 74%, módulo E 1163 MPa, resistencia a la compresión 25 MPa.

Ejemplo 2:

15 TPU = poliuretano a base de poliéster, masa molar media 110000 ± 2000 , intervalo de reblandecimiento según Kofler: 120 hasta 130°C , resistencia a la tracción: 25 MPa, alargamiento de rotura: 700%, temperatura de transición vítrea (DSC, 10°C por minuto): -32°C .

20 La masa no endurecida no presentaba adherencia. Tras la espumación y el endurecimiento se obtenía un grado de expansión del 84%, módulo E 1199 MPa, resistencia a la compresión: 15 MPa

Ejemplo 3:

25 TPU = poliuretano termoplástico a base de poliéster de policaprolactona, intervalo de fusión según Kofler: 127 hasta 137°C , resistencia a la tracción: 30 MPa, alargamiento de rotura :700%, temperatura de transición vítrea (DSC, 10°C por minuto): -32°C , masa molar media 88500 ± 500

30 La masa no endurecida no presentaba adherencia y se extruía sin problemas. Tras la espumación y el endurecimiento se obtenía un grado de expansión del 72%, módulo E 1442 MPa, resistencia a la compresión: 25 MPa.

Ejemplos comparativos:

35 Para la comparación se analizaban distintos TPU a base de poliéster en la fórmula de estructura anterior. Las masas obtenidas presentan la adherencia mínima deseada, pero las propiedades mecánicas requeridas tras la espumación y el endurecimiento no se consiguen en ningún caso. Tres ejemplos distintos indicaban los valores siguientes:

Comparación 1:

40 Módulo E 855 MPa, resistencia a la compresión: 13 MPa

Comparación 2:

45 Módulo E 801 MPa, resistencia a la compresión: 10 MPa

Comparación 3:

50 Módulo E 396 MPa, resistencia a la compresión: 16 MPa

REIVINDICACIONES

1. Masa térmicamente expandible y endurecible que contiene
- 5 a) Al menos un prepolímero epoxídico
 b) Al menos un endurecedor activable por el calor para el prepolímero epoxídico
 c) Al menos un medio aglutinante
 d) Al menos un poliuretano termoplástico, no reactivo, que se elige entre los poliuretanos que tienen una
 10 cadena de poliéster
2. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** el poliuretano termoplástico d) es sólido a 22°C y presenta una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C, preferiblemente inferior a -30°C.
- 15 3. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una de las reivindicaciones 1 y 2, **que se caracteriza por que** el poliuretano termoplástico d) es sólido a 22°C y presenta un intervalo de fusión o bien de reblandecimiento según Kofler que se inicia a más de 100°C, preferiblemente a más de 115°C.
- 20 4. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **que se caracteriza por que** el poliuretano termoplástico d) es sólido a 22°C y presenta como sustancia pura un alargamiento de rotura de al menos un 300%, preferiblemente de al menos un 400%.
- 25 5. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, **que se caracteriza por que** el poliuretano termoplástico d) presenta una masa molar media del orden de 50.000 g/mol hasta 120.000 g/mol.
- 30 6. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, **que se caracteriza por que** el poliuretano termoplástico d) contiene una cadena de policaprolactona-poliéster.
- 35 7. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **que se caracteriza por que** al menos un prepolímero epoxídico a) es líquido a 22°C.
8. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, **que se caracteriza por que** además contiene
- 40 e) al menos un copolímero de bloque
9. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a la reivindicación 8, **que se caracteriza por que** el copolímero de bloque (e) se elige de aquellos que contienen un primer bloque polimérico con una temperatura de transición vítrea inferior a 15°C y un segundo bloque polimérico con una temperatura de transición vítrea superior a 25°C.
- 45 10. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, **que se caracteriza por que** además contiene
- f) partículas de caucho
- 50 11. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a la reivindicación 10, **que se caracteriza por que** las partículas de caucho presentan una estructura núcleo-corteza.
- 55 12. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, **que se caracteriza por que** además
- g) contiene partículas inorgánicas, que tienen una envoltura a base de polímeros orgánicos
- 60 13. Masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 12, **que se caracteriza por que** contiene cada uno de los componentes en las proporciones siguientes, lo que se indica en % en peso respecto a la masa total:
- a) Prepolímero de epóxido: 10-65%, preferiblemente 20-60%
 b) Endurecedor que se activa por el calor para el prepolímero: 1 hasta 10%, preferiblemente 2-8%
 c) Medio propulsor: 0,5 hasta 10%, preferiblemente 1 hasta 5%
 d) Poliuretano termoplástico no reactivo : 1 hasta 50%, preferiblemente 5 hasta 35%, en particular 10-20%
 e) Copolímero de bloque: 0-50, preferiblemente 5 hasta 30%
 f) Partículas de caucho: 0-40%, preferiblemente al menos 5 y máximo 25%
 g) Partículas inorgánicas, que presentan una envuelta o cubierta de polímeros orgánicos: 0-40%, preferiblemente al menos 5 y como máximo 25%

h) Materiales de relleno 0-50%, preferiblemente al menos un 5 y como máximo un 30%

14. Utilización de una masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 13 para endurecer o reforzar componentes

5 **15.** Material moldeado extrusionado o fundido por inyección que consta de una masa expandible y endurecible térmicamente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 13.