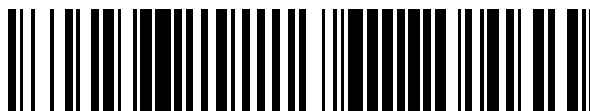


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 757**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2009** **E 09740074 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2350177**

54 Título: **Espuma estructurada basada en un epóxido, con una tenacidad mejorada**

30 Prioridad:

28.10.2008 DE 102008053518

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

08.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BARRIAU, EMILIE;
LAMMERSCHOP, OLAF;
ENGELS, THOMAS y
MÜNZ, XAVER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 402 757 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

Espuma estructurada basada en un epóxido, con una tenacidad mejorada

La presente invención se refiere a mezclas de resinas epoxídicas esponjables y endurecibles, la cuales pueden emplearse en estado esponjado y endurecido, como espumas estructuradas para la rigidización en particular de estructuras metálicas huecas. Las masas contienen una combinación de poliuretanos termoplásticos y copolímeros de bloques, lo cual conduce a un perfil de propiedades optimizadas respecto a la facilidad de manipulación en estado no endurecido y propiedades mecánicas después del endurecido.

Para muchos campos de aplicación se necesitan componentes ligeros para una producción en serie constante de medidas exactas con una alta rigidez y resistencia estructural. En particular en la fabricación de vehículos, debido al ahorro de peso deseado existe una gran necesidad de componentes ligeros de estructuras de paredes delgadas, las cuales a pesar de ello tengan una suficiente rigidez y resistencia estructural. Un camino para lograr una alta rigidez y resistencia estructural con el mínimo peso posible del componente, requiere piezas de calidad que están fabricadas a partir de plancha relativamente delgada o bien de placas de plástico. Sin embargo, la plancha de pared delgada tiene tendencia a deformarse ligeramente. Por este motivo, ya desde hace algún tiempo, en las estructuras de cuerpos huecos se llena el espacio hueco con una espuma estructural, con lo cual por una parte se evita o se minimiza la deformación o cambio de forma, y por otro lado se aumenta la resistencia y la rigidez de estas piezas.

Habitualmente este tipo de productos de reforzamiento o para dar rigidez, son o bien de espuma metálica o bien contienen una resina o un aglutinante como por ejemplo resinas epoxídicas térmicamente endurecibles. Esta composiciones contienen por regla general, un producto propelente, productos de relleno y productos de relleno reforzantes como por ejemplo micro esferas huecas de vidrio. De preferencia, este tipo de espumas tienen en estado espumado y endurecido, un grueso de 0,3 hasta 0,7 g / cm³. Estas espumas, deben resistir sin daños después del endurecimiento, temperaturas superiores a los 130 °C, de preferencia superiores a los 150 °C, por lo menos durante breve tiempo. Este tipo de composiciones espumables, térmicamente endurecidas, contienen por regla general otros componentes como agentes de endurecimiento, agentes auxiliares de proceso, estabilizadores, colorantes o pigmentos, eventualmente, absorbedores de rayos UV, así como componentes promotores de la adhesión.

La patente WO 96/37400 describe una estructura de refuerzo en forma de W, la cual contiene un material de tipo resina térmicamente expandible y que se aplica antes del endurecimiento, en los cuerpos huecos que hay que reforzar. La matriz de polímero que hay que reforzar se compone de preferencia de un resina epoxídica de un solo componente, de tipo pastoso, un caucho acrilonitrilo-butadieno, sustancias de carga, bolas de vidrio de alta resistencia, un endurecedor, así como un acelerador y un agente propelente a base de un compuesto azoico o de un compuesto hidracida.

En la patente WO 00/27920 se dan a conocer composiciones expandibles de sellado y amortiguación, que son mezclas de una resina termoplástica o respectivamente varias resinas termoplásticas y una resina epoxídica. Estas deben ser moldeables por inyección, pesar poco y tener una alta resistencia a la presión. Como ejemplos de resinas termoplásticas pueden citarse: los cauchos sólidos, como los cauchos de estireno-butadieno, y los cauchos de nitrilo-butadieno o polímeros de poliestireno como por ejemplo los copolímeros de bloques SBS. La resina epoxídica es de preferencia, líquida.

La patente WO 01/92415 da a conocer masas endurecidas térmicamente con una mejor resistencia al impacto, las cuales contienen copolímeros de bloques a base de metilmetacrilato. Además, pueden estar presentes partículas con una estructura núcleo-cáscara. Los materiales dados a conocer aquí no contienen sin embargo ningún producto propelente, es decir no están optimizados para emplear como una espuma estructural.

La solicitud de patente alemana DE 102006048739 describe un aglutinante para la obtención de cuerpos moldeables, expandibles y endurecibles térmicamente, los cuales contienen por lo menos una resina epoxídica, por lo menos un poliéster sólido a temperatura ambiente, por lo menos un producto propelente, por lo menos un endurecedor, y por lo menos una sustancia de relleno.

Además, pueden contener productos "flexibilizantes". Como productos flexibilizantes pueden citarse por ejemplo los cauchos sólidos. Ejemplos de cauchos sólidos apropiados son el polibutadieno, el estireno-butadieno-caucho, el butadieno-acrilonitrilo-caucho, el EPDM, el caucho isopreno sintético o natural, el caucho butilo o el caucho poliuretano. Son particularmente apropiados los cauchos sólidos parcialmente reticulados a base de copolímeros de isopreno-acrilonitrilo o de butadieno acrilonitrilo.

La patente WO 2007/004184 describe un material térmicamente espumable, el cual contiene los siguientes componentes:

- a) una resina epoxídica y sólida la cual está esencialmente libre de resina epoxídica líquida o semisólida,
- b) un mejorador de la resistencia al impacto,
- c) un endurecedor, y
- d) un agente propelente activable mediante el calor

A este respecto, el mejorador de la resistencia al impacto puede ser un material termoplástico. Por ejemplo, pueden citarse los híbridos de epoxi - poliuretano y prepolímeros de isocianato (por ejemplo, los polieterpoliioles terminados en isocianatos, los cuales presentan una masa molar en el margen entre 1000 y 10000 g/mol. Además pueden citarse una serie de copolímeros de bloques como mejoradores de la resistencia al impacto. Estos pueden presentar una estructura Ke - cáscara..

La patente WO 2007/025007 da a conocer una composición con los siguientes componentes:

- a) por lo menos una resina epoxídica,
- b) partículas de caucho con una estructura núcleo-cáscara,
- c) otro modificador de la resistencia al impacto o respectivamente mejorador de la rigidez, y
- d) un endurecedor latente, activable por el calor.

Además, la composición puede contener un producto propelente, de manera que puede emplearse como una espuma estructural. Como componente c) pueden citarse por ejemplo los poliuretanos, los cuales derivan de polioxiálquilenos terminados con hidroxilo, como por ejemplo el polipropilenglicol o el politetrahidrofuranodiol. Estos deben mostrar un comportamiento termoplástico. En su lugar, o adicionalmente a los mismos, pueden estar presentes también copolímeros de bloques, por ejemplo aquellos en los que por lo menos un bloque de polímero tiene una temperatura vítrea por debajo de los 20 °C (de preferencia por debajo de los 0°C ó por debajo de los - 30°C ó por debajo de los - 50 °C), por ejemplo un bloque de polibutadieno o un bloque de poliisopreno. Por lo menos, otro bloque del copolímero de bloques tiene una temperatura vítrea por encima de los 20 °C (de preferencia por encima de los 50 °C, ó por encima de los 70 °C), por ejemplo un bloque de poliestireno o un bloque de polimetilmetacrilato. Como ejemplos concretos pueden citarse: los copolímeros de bloques de estireno-butadieno-metilmetacrilato, los copolímeros de bloques de metilmetacrilato-butadieno-metilmetacrilato, y copolímeros de bloques butadieno-metilmetacrilato.

Piezas tridimensionales de espumas estructurales se fabrican hoy en día habitualmente por el método de moldeo por inyección. Debido a la pegajosidad de los materiales a temperaturas por encima de los 30 °C, el material de partida no puede emplearse como granulado para la fabricación parcial mediante el procedimiento de moldeo por inyección. Sin embargo, para poder fabricar piezas por este procedimiento, la alimentación del material para la máquina de moldeo por inyección debe ser modificada con un alto coste. Es necesaria una alimentación especial y por ello no es posible efectuar la fabricación de piezas en todas las máquinas de moldeo por inyección disponibles en el mercado.

Cuando se emplean formulaciones con un alto punto de fusión para elevar el punto de reblandecimiento en aproximadamente 40°C, la pieza de espuma estructural en la máquina de moldeo debe trabajarse a temperaturas altas en la máquina de moldeo por inyección, para llenar los moldes. Temperaturas por encima de 100 °C no son admisibles, puesto que de lo contrario se iniciaría la reacción de endurecido de la composición, y esto conduciría al bloqueo de la máquina.

Condicionada por la alta viscosidad a temperaturas apenas por encima del punto de fusión de la resina epoxídica y en particular por la adhesividad de la resina epoxídica líquida, la obtención de las piezas moldeadas por inyección es muy difícil y sólo es posible en condiciones técnicas considerablemente costosas. Esto hace necesario que la mayor parte de equipamientos de las máquinas de fabricación sean especiales, lo cual aumenta los costes de la inversión.

Debido a la pegajosidad interna de la masa de inyección fundida, el comportamiento del flujo en el procedimiento de inyección en la máquina de moldeo por inyección y en los moldes, empeora fuertemente. La pegajosidad de la masa caliente de inyección a base de resinas epoxídicas puede conducir a un ensuciamiento de la instalación y por esta causa elevar claramente los costes de mantenimiento y limpieza. Como remedio pueden emplearse agentes de separación. Esto puede conducir sin embargo a una corrosión de los dispositivos y máquinas, lo cual eleva de nuevo los costes de mantenimiento.

La presente invención tiene como objeto la finalidad de poner a disposición masas de moldeo por inyección a base de resinas epoxídicas, en las cuales los problemas citados anteriormente no aparecen o aparecen en una medida claramente pequeña. Al mismo tiempo mejoran las propiedades mecánicas de la masa endurecida también a

temperaturas < 0°C, en particular, la resistencia a la compresión, la fuerza de compresión, la deformación por compresión y el módulo.

La presente invención se refiere a una masa térmicamente expandible y endurecible, la cual contiene:

- a) por lo menos un prepolímero epóxido,
- b) por lo menos un endurecedor para el prepolímero, activable por el calor,
- c) por lo menos un agente propelente,
- d) por lo menos un poliuretano termoplástico,
- e) por lo menos un copolímero de bloques.

Además la masa puede contener como componente:

- f) partículas de caucho.

Estas contribuyen a mejorar la resistencia al impacto de la masa endurecida, en particular a temperaturas por debajo de los 0 °C. De preferencia, estas partículas de caucho presentan una estructura núcleo-cáscara.

A este respecto, se prefiere que las partículas de caucho con una estructura núcleo-cáscara tengan un núcleo de un material polímero con una temperatura de transición vítrea por debajo de los 0 °C y una envoltura de un material polímero con una temperatura de transición vítrea por encima de los 25 °C. Partículas de caucho con una estructura núcleo-cáscara particularmente apropiadas pueden presentar un núcleo de un homopolímero dieno, un copolímero dieno o un elastómero de polisiloxanos y/o una envoltura de un homopolímero o un copolímero de alquil(met)acrilato.

Por ejemplo, el núcleo de esta partícula de núcleo-cáscara puede contener un homopolímero dieno o un copolímero, el cual puede escogerse de un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o varios monómeros etilénicamente no saturados, como por ejemplo los monómeros vinil aromáticos; (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros similares. El polímero o copolímeros de la cáscara pueden contener como monómeros, por ejemplo: (met)acrilatos, como en particular el metilmetacrilato, monómeros vinilaromáticos (como por ejemplo el estireno), el cianuro de vinilo (por ejemplo el acrilonitrilo), ácidos o anhídridos no saturados (por ejemplo el ácido acrílico), la (met)acrilamida y monómeros similares, los cuales conducen a polímeros con una adecuada alta temperatura vítrea.

El polímero o el copolímero de la cáscara puede contener grupos ácido, los cuales mediante el enlace metalcarboxilato pueden ser covalentemente reticulados, por ejemplo con formación de sales con iones metálicos bivalentes. Además, el polímero o copolímero de la cáscara puede estar covalentemente reticulado, empleando monómeros que presentan dos o más dobles enlaces por molécula.

Como núcleo pueden emplearse otros polímeros del tipo caucho, como por ejemplo el polibutilacrilato o los elastómeros de polisiloxano, como por ejemplo el polidimetilsiloxano, en particular el polidimetilsiloxano reticulado.

Típicamente, estas partículas núcleo-cáscara están formadas de tal forma que el núcleo representa desde el 50 hasta el 95 % en peso de la partícula núcleo-cáscara, y la cubierta desde el 5 hasta 50 % en peso de esta partícula.

De preferencia, estas partículas de caucho son relativamente pequeñas. Por ejemplo, el tamaño medio de las partículas (que puede determinarse por ejemplo, por métodos de difusión de la luz) están en el margen de aproximadamente 0,03 hasta aproximadamente 2 µm, en particular en el margen de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 1 µm. Partículas núcleo-cáscara más pequeñas pueden sin embargo eventualmente ser empleadas, por ejemplo aquellas cuyo diámetro medio es más pequeño que aproximadamente 500 nm, en particular más pequeño que aproximadamente 200 nm. Por ejemplo, el tamaño medio de las partículas está en el margen de aproximadamente 25 hasta aproximadamente 200 nm.

La preparación de este tipo de partículas núcleo-cáscara es ya conocido en el estado actual de la técnica, como por ejemplo se describe en la patente WO 2007/025007 en la página 6, líneas 16 a 21. Fuentes de referencias comerciales de este tipo de partículas núcleo-cáscara están especificadas en ese documento en el último párrafo de la página 6 hasta el primer párrafo de la página 7. Nos remitimos con ello a estas fuentes de referencias. Además nos remitimos a los métodos de preparación de dichas partículas, los cuales están descritos en el citado documento en la página 7, párrafo 2 hasta la página 8, párrafo 1. Para una información más exacta sobre las partículas apropiadas núcleo-cáscara, nos remitimos eventualmente al citado documento WO 2007 / 025007, el cual contiene desde la página 8, línea 15 hasta la página 13 línea 15, detallada información de las mismas.

La misma función que las partículas de caucho anteriormente citadas con la estructura núcleo-cáscara pueden asumir las partículas inorgánicas que presentan una cubierta de polímeros orgánicos. Por lo tanto otra versión preferida de la presente invención, se caracteriza porque la masa según la invención contiene como componente adicional

g) partículas inorgánicas

las cuales presentan una cubierta de polímeros orgánicos.

En esta versión, la masa según la invención contiene de preferencia partículas inorgánicas las cuales presentan una cáscara de polímeros orgánicos, en donde los polímeros orgánicos están escogidos de homo o copolímeros de ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y como mínimo constan de un 30 % en peso de éster de ácido acrílico y/o ácido metacrílico polimerizado.

Los ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico son de preferencia ésteres metílicos y/o etílicos, de los cuales son particularmente preferidos aquellos en los que por lo menos una parte del éster es éster metílico. Adicionalmente, los polímeros pueden también contener ácido acrílico y/o ácido metacrílico sin esterificar, lo cual puede mejorar la unión de los polímeros orgánicos a la superficie de las partículas inorgánicas. Por lo tanto, en este caso es particularmente preferido que las unidades monoméricas sean de ácido acrílico y/o ácido metacrílico sin esterificar (o casi) en el extremo correspondiente de la cadena polimérica, las cuales se unen a la superficie de las partículas inorgánicas.

A este respecto, se prefiere que los polímeros orgánicos tengan por lo menos un 80 % en peso de ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico. En particular, pueden constar de un 90 % en peso, de un 95 % en peso o ser completamente de los mismos. En tanto los polímeros orgánicos contienen otros monómeros distintos a estos ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o respectivamente ácido acrílico y/o ácido metacrílico sin esterificar, éstos se escogen de preferencia de comonómeros que presentan grupos epoxi-hidroxilo y/o grupos carboxilo.

Los polímeros orgánicos de la cubierta están de preferencia sin reticular o están tan débilmente reticulados que no están reticulados más de un 5 % de unidades de monómero de una cadena con unidades de monómero de otra cadena. A este respecto puede ser ventajoso que los polímeros que se encuentran en la proximidad de la superficie de las partículas inorgánicas estén más fuertemente reticulados que los que se encuentran más al exterior de la cubierta. En particular, la cubierta está formada de preferencia de manera que por lo menos un 80 %, en particular por lo menos un 90 % y con particular preferencia por lo menos un 95 % de la cadena de polímeros están unidos por un extremo a la superficie de la partícula inorgánica.

Las partículas inorgánicas presentan, antes de la aplicación de la cubierta de los polímeros orgánicos, de preferencia un tamaño de partícula medio en el margen de 1 hasta 1000, en particular en el margen desde 5 hasta 30 nm. Como ya es sabido, el tamaño de las partículas puede determinarse mediante métodos de difusión de la luz así como mediante el microscopio electrónico.

La cubierta de los polímeros orgánicos presenta una densidad más pequeña que la de las propias partículas inorgánicas. De preferencia la cubierta de los polímeros orgánicos tiene un grueso tal que la relación en peso entre los núcleos inorgánicos y la cubierta de los polímeros orgánicos está en el margen de 2 : 1 hasta 1 : 5, de preferencia en el margen de 3 : 2 hasta 1 : 3. Esto es regulable mediante la elección de las condiciones de la reacción por el crecimiento de la cubierta de polímeros orgánicos sobre las partículas inorgánicas.

En general las partículas inorgánicas pueden escogerse entre los metales, los óxidos, los hidróxidos, los carbonatos, los sulfatos y los fosfatos. A este respecto puede estar presente también formas mixtas de óxidos, hidróxidos, y carbonatos, como por ejemplo los carbonatos básicos o los óxidos básicos. Cuando las partículas inorgánicas se escogen de metales, entonces entran en consideración de preferencia el hierro, el cobalto, el níquel o las aleaciones, las cuales constan por lo menos de un 50 % en peso de uno de estos metales. Los óxidos, los hidróxidos o las formas mixtas de los mismos se escogen de preferencia entre los del silicio, del cerio, del cobalto, del cromo, del níquel, del zinc, del titanio, del hierro, del itrio, del zirconio, y/o del aluminio. También son posibles formas mixtas de los mismos como por ejemplo, las partículas de alumosilicatos o de vidrios silicatados. Particularmente preferidos son los óxidos de zinc, los óxidos o hidróxidos de aluminio, así como el SiO_2 ó respectivamente las formas del óxido del silicio, el llamado "ácido silícico" o "sílica" en los países de habla anglosajona. Además, las partículas inorgánicas pueden consistir en carbonatos, como por ejemplo el carbonato de calcio, o en sulfatos, como por ejemplo el sulfato de bario. Naturalmente es también posible que las partículas estén presentes unas junto a otras con núcleos inorgánicos de diferente composición.

Para la preparación de las partículas inorgánicas que presentan una cubierta de polímeros orgánicos, se puede proceder por ejemplo como se describe en la patente WO 2004/1111 36 A1 en el ejemplo de la reacción del óxido de

zinc con ácidos alquilenetercarboxílicos. Según esta forma de proceder, se suspenden las partículas inorgánicas no tratadas en un disolvente no polar o poco polar, se añaden después monómeros o componentes prepolímeros de la cubierta, se elimina el disolvente y se da comienzo a la polimerización, por ejemplo con radicales o fotoquímicamente. Además se puede proceder análogamente al procedimiento de obtención descrito en la patente EP 1 469 020 A1, en donde como componente revestimiento orgánico para las partículas se emplean monómeros o prepolímeros del material de la cubierta. Además es posible una obtención de las partículas envueltas mediante "polimerización radical de transferencia atómica", como se describió por ejemplo para la polimerización del n-butilacrilato sobre nanopartículas de ácido silícico en: G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.-P. Vairon: "Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate from Silica Nanoparticles" ("Polimerización radical por transferencia atómica del acrilato de n-butilo a partir de nanopartículas de sílice"), J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, vol. 39, 4294-4301 (2001).

Además, los procedimientos de obtención pueden ser recurridos como se describe en la patente WO 2006/053640. Para la presente invención se eligen a este respecto, núcleos inorgánicos como se describe en la patente WO 2006/053640 desde la página 5, línea 24, hasta la página 7, línea 15, con su procedimiento de obtención. El recubrimiento de estos núcleos tienen lugar análogamente a como se describe en este documento desde la página 10, línea 22, hasta la página 15, línea 7. A este respecto puede seguirse también la propuesta de este documento (página 15, línea 9 hasta 24), a saber, la de someter los núcleos inorgánicos a un tratamiento previo antes de la polimerización del recubrimiento. Para ello se hace mención de los puntos citados:

"En particular, cuando se emplean núcleos inorgánicos puede ser preferido que antes de la polimerización del recubrimiento sean sometidos a un tratamiento previo que hace posible la fijación del recubrimiento. Esta puede consistir habitualmente en una funcionalización química de la superficie de las partículas, como ya es sabido en las más distintos materiales inorgánicos a través de la literatura. En particular puede ser preferido que sobre la superficie se apliquen tales funciones químicas que como extremo reactivo de la cadena sea posible un injerto del polímeros del recubrimiento. Aquí pueden nombrarse como ejemplos en particular los dobles enlaces de los extremos, funciones epoxi, así como grupos policondensables. La funcionalización de las superficies que llevan grupos hidroxilo con polímeros es conocido por ejemplo a partir de la patente EP-A- 337 144".

Los prepolímeros de epóxido llamados también de aquí en adelante, "resinas de epóxido", pueden ser básicamente compuestos de poliepóxido saturados, sin saturar, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos.

Resinas epoxídicas apropiadas en el marco de la presente invención, se escogen por ejemplo de preferencia, 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 epoxidados de numerosas resinas fenólicas modificadas con dicitlopentadieno, que pueden obtenerse por reacción del dicitlopentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados del 2,2',6,6'- tetrametilbifenol, resinas epoxídicas aromáticas como resinas epoxídicas con estructuras de base naftaleno, y resinas epoxídicas con estructuras de base fluoreno, resinas epoxídicas alifáticas como el neopentilglicoldiglicidiléter y el 1,6-hexanodiol diglicidiléter, resinas epoxídicas alicíclicas como el 3,4-epoxiciclohexilmetil- 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y bis(3,4-epoxiciclohexil)adipato, y resinas epoxídicas con un anillo hétero como el triglicidilisocianurato. En particular, las resinas epoxídicas comprenden por ejemplo el producto de reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina, el producto de reacción del fenol y el formaldehído (resinas Novolak) y la epiclorhidrina, los ésteres de glicidilo así como el producto de reacción de la epiclorhidrina y el p-aminofenol.

Otros polifenoles que mediante la reacción con la epiclorhidrina (o la epibromhidrina) proporcionan prepolímeros de resinas epoxídicas apropiados son: la resorcina, el 1,2-dihidroxibenzol, la hidroquinona, el bis (4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, la 4,4'-dihidroxibenzofenona, el bis (4-hidroxifenil)-1,1-etano y la 1,5-hidroxi naftalina.

Otros prepolímeros de óxido apropiados son los poliglicidiléteres de polialcoholes o díaminas. Estos poliglicidiléteres derivan de polialcoholes como por ejemplo el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,4-butilenglicol, el trietilenglicol, el 1,5 pentanodiol, el 1,6-hexanodiol o el trimetilolpropano.

Otras resinas epoxídicas preferidas que pueden obtenerse en el comercio, comprenden en particular el óxido de octadecileno, la epiclorhidrina, el óxido de estireno, el óxido de vinilciclohexeno, el glicidol, el metacrilato de glicidilo, el diglicidiléter de bisfenol A (por ejemplo, aquellos que se conocen con el nombre comercial de "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" y Epon 1010, de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc., "DER-331", "DER 332", "DER 334", "DER 732", y "DER 736" que pueden obtenerse de la firma Dow Chemical Co.), el vinilciclohexendióxido, el 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexen-carboxilato, el 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexen-carboxilato, el bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, el bis (2,3-epoxi-ciclopentil)éter, el epóxido alifático modificado con polipropilenglicol, el dipentendióxido, el polibutadieno epoxidado (por ejemplo, Krasol Produkte, de Sartomer), una resina de silicona conteniendo una funcionalidad epoxídica, una resina epoxídica ignífuga (por

ejemplo, "DER-580", una resina epoxídica bromada del tipo bisphenol, la cual puede adquirirse en Dow Chemical Co), el 1,4-butandioliglicidiléter de una Novolak fenolformaldehído (por ejemplo, el "DEN-431" y el "DEN-438" de la firma Dow Chemical Co) así como el diglicidiléter de resorcina (por ejemplo "Kopoxite" de la firma Koppers Company Inc.), el bis(3,4-epoxíciclohexil)adipato, el 2-(3,4-epoxíciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexan-meta-dioxano, el vinilciclohexenmonóxido, el 1,2-epoxihexadecano, el alquilglicidiléter como por ejemplo, el alquilo de 8 a 10 átomos de carbono - glicidiléter (por ejemplo, el "modificador HELOXY 7", de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el alquilo de 12 a 14 átomos de carbono - glicidiléter (por ejemplo, el "modificador HELOXY 8" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el butilglicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 61" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el cresilglicidiléter (por ejemplo, el "modificador HELOXY 62" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el p-terc.-butilfenil-glicidiléter (por ejemplo, el "modificador HELOXY 65" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), los glicidiléteres polifuncionales como por ejemplo, el diglicidiléter del 1,4-butanodiol (por ejemplo, el "modificador HELOXY 67" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el diglicidiléter de neopentilglicol (por ejemplo, el "modificador HELOXY 68" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el diglicidiléter de ciclohexandimetanol (por ejemplo, el "modificador HELOXY 107" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el trimetiloletantriglicidiléter (por ejemplo, el modificador HELOXY 44" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el trimetilolpropantriglicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 48" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el poliglicidiléter de un poliol alifático (por ejemplo, el modificador "HELOXY 84" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el poliglicoldiepóxido (por ejemplo, el modificador "HELOXY 32" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.), el epóxido de bisfenol F (por ejemplo, el "EPN-1138" ó el GY-281" de la firma Huntsman Int. LLC, el 9,9-bis-4- (2,3-epoxipropoxi)-fenilfluorenona (por ejemplo, el "Epon 1079" de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Otros compuestos preferidos que pueden adquirirse en el comercio se escogen por ejemplo entre el AralditTM 6010, el AralditTM GY-281TM, el AralditTM ECN-1273, el AralditTM ECN-1280, el AralditTM MY-720, el RD-2 de la firma Huntsman Int. LLC; el DENTM 432, el DENTM 438, el DENTM 485 de la firma Dow Chemical Co., el EponTM 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1031, etc., de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc., ó el HPTTM 1071, el HPTTM 1079 igualmente de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc., como la resina Novolak, además por ejemplo el Epi-RezTM 5132 de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc., el ESCN-001 de la firma Sumitomo Chemical, el Quatrex 5010 de la firma Dow Chemical Co., el RE 305S de la firma Nippon Kayaku, el EpiclonTM N673 de la firma DaiNippon Ink Chemistry, ó el EpicoteTM 152 de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc.

Además, pueden, por lo menos en parte, utilizarse los siguientes poliepóxidos: los poliglicidilésteres de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, los productos de la reacción del glicidol o de la epíclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, como por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tereftálico, o el ácido graso dímero.

El equivalente epóxido de los poliepóxidos apropiados puede variar entre 150 y 50000, de preferencia entre 170 y 5000. Un ejemplo es una resina epoxídica a base de epíclorhidrina/bisfenol-A apropiada, la cual tiene un peso de equivalente epóxido de 475 hasta 550 g/eq ó respectivamente un contenido en grupos epóxido en el margen de 1820 hasta 2110 mmoles/g. El punto de reblandecimiento determinado por el método RPM 108-C está en el margen desde 75 hasta 85°C.

A este respecto, la masa térmicamente expandible y endurecible puede contener por lo menos un prepolímero de epóxido a), el cual es líquido a temperatura ambiente (22 °C). Esto facilita la manipulación de la masa en la inyección. Habitualmente la presencia de un prepolímero de epóxido líquido a temperatura ambiente conduce a una indeseable pegajosidad. Esta sin embargo, disminuye de nuevo mediante el poliuretano termoplástico d) presente según la invención, de tal manera que la masa se puede manipular bien en el proceso de moldeo por inyección.

Como prepolímeros de epóxido líquidos a temperatura ambiente se emplean de preferencia los productos de reacción de la epíclorhidrina con el bisfenol A ó el bisfenol F. Típicamente, estos pesos de equivalentes epóxido están en el margen de aproximadamente 150 hasta aproximadamente 480.

Como endurecedores para el sistema resina epoxídica-aglutinante, se emplean endurecedores térmicamente activables o latentes. Estos pueden escogerse entre los siguientes compuestos: la guanina, la guanina substituida, la urea substituida, las resinas de melamina, los derivados de la guanamina, las aminas terciarias cíclicas, las aminas aromáticas y/o sus mezclas. A este respecto, los endurecedores pueden estar incluidos estequiométricamente en la reacción de endurecimiento, aunque sin embargo, pueden estar también activos catalíticamente. Ejemplos para la guanidina substituida son la metilguanidina, la dimetilguanidina, la trimetilguanidina, la tetrametilguanidina, la metilisobiguanidina, la dimetilisobiguanidina, la tetrametilisobiguanidina, la hexametilisobiguanidina, la heptametilisobiguanidina, y muy particularmente la cianoguanidina (diciandiamida). Como representante de los derivados de guanamina apropiados pueden citarse las resinas de benzoguanamina alquiladas, la resina de benzoguanamina o la metoximetil-etoximetil-benzoguanamina. La diciandiamida es preferentemente apropiada.

Adicionalmente a, o en lugar de, los endurecedores previamente citados pueden emplearse ureas substituidas catalíticamente activas. Estas son en particular, la p-clorfenil-N,N-dimetilurea (Monuron), la 3-fenil-1,1-dimetilurea (Fenuron), ó la 3,4-diclorfenil-N,N-dimetilurea (Diuron). Principalmente pueden también emplearse las acril o alquilaminas terciarias catalíticamente activas, como por ejemplo la bencildimetilamina, la tris(dimetilamino)fenol, la piperidina o los derivados de la piperidina. Además, pueden emplearse diversos aceleradores, preferentemente sólidos, derivados del imidazol, como catalíticamente efectivos. Como representantes de los mismos pueden citarse el 2-etil-2-metilimidazol, el N-butilimidazol, así como los N-alquilimidazoles de 1 a 12 átomos de carbono ó los N-aril-imidazoles. Además son apropiados los aductos de aminocompuestos en resinas epoxídicas como aditivos aceleradores de los citados endurecedores. Los aminocompuestos apropiados son las aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cíclicas. Compuestos epoxídicos apropiados son por ejemplo los poliepóxidos a base de glicidiléteres del bisfenol A ó F ó de la resorcina. Ejemplos concretos de tales aductos son los aductos de aminas terciarias como por ejemplo el 2-dimetilaminoetanol, las piperazinas substituidas en el N, las homopiperazinas substituidas en el N, los aminofenoles substituidos en el N, en los di o poliglicidiléteres del bisfenol A ó F, ó de la resorcina.

Como agente propelente son apropiados en principio todos los agentes propelentes conocidos, como por ejemplo, los "propelentes químicos" los cuales por descomposición liberan gases, o "propelentes físicos", es decir, bolas huecas expandibles. Ejemplos de los propelentes citados en primer lugar son el azobisisobutironitrilo, la azodicarbonamida, la di-nitrosopentametilentetramina, la 4,4'-oxibis-(hidrazida del ácido benzosulfónico), la difenil-sulfon-3,3'-disulfohidrazida, la benzol-1,3-disulfohidrazida, la p-toluensulfonilsemicarbazida. Son particularmente preferidos las microesferas huecas de plástico expandibles a base de copolímeros de cloruro de polivinilideno, o copolímeros de acrilonitrilo / (met)acrilato. Estos pueden obtenerse en el comercio por ejemplo con el nombre de "Dualite®" ó respectivamente "Expancel®" de la firma Pierce & Stevens o respectivamente Casco Nobel.

La cantidad de agente propelente se escoge de preferencia de manera que el volumen de la masa, al calentar a la temperatura de activación (o a la temperatura de expansión), aumenta irreversiblemente como mínimo un 10 %, de preferencia como mínimo un 20 % y en particular como mínimo un 50 %. Debe comprenderse que la masa, además de la dilatación térmica normal y reversible según su coeficiente de dilatación térmica, aumenta irreversiblemente su volumen en comparación al volumen de partida a temperatura ambiente (22 °C) al calentar a la temperatura de activación de forma que después de enfriar de nuevo a la temperatura ambiente, es mayor que antes por lo menos en un 10 %, de preferencia por lo menos en un 20 % y particularmente por lo menos en un 50 %. El citado grado de expansión se refiere por lo tanto a un volumen de la masa a temperatura ambiente antes y después del calentamiento temporal a la temperatura de activación. El límite superior del grado de expansión, a saber el aumento irreversible de volumen, se puede ajustar mediante la elección de la cantidad de agente propelente, de tal manera que dicho aumento sea inferior a un 300 %, en particular inferior a un 200 %.

La temperatura de activación está de preferencia en el margen de 120 hasta 220 °C. Esta temperatura debe mantenerse durante un período de tiempo en el margen de 10 hasta 150 minutos.

Como componente d) la masa según la invención contiene un poliuretano termoplástico. La expresión "poliuretano termoplástico", abreviada a menudo como "TPU", es ya conocida por el experto en la materia en cuestión. Un TPU es en esencia por lo menos un polímero lineal, el cual en la reacción de polimerización está formado por tres componentes de partida:

1. Un diisocianato
2. Un diol de cadena corta (a menudo llamado un "extensor de cadena") de fórmula general (OH-R-OH), en donde R representa un radical de hidrocarburo de 1 hasta 4 átomos de carbono,
3. Un diol de cadena larga (OH-Z-OH), en donde el grupo Z representa una cadena de polímero, la cual conduce a un llamado segmento blando del poliuretano originado. Por ejemplo, el grupo Z puede ser una cadena de poliéter o de poliéster. Las cadenas de poliéter pueden mediante la abertura del anillo por polimerización de los óxidos de alquileo, como por ejemplo el óxido de etileno o el óxido de propileno, o mediante una correspondiente reacción de heterociclos saturados conteniendo oxígeno, formar por ejemplo, el tetrahidrofurano. Las cadenas de poliéster se originan mediante la reacción de alcoholes bivalentes, con ácidos carboxílicos bibásicos. Una cadena de poliéster preferida consta de poliéster de policaprolactona.

Mediante la reacción de estos tres componentes se origina un poliuretano el cual contiene alternativamente segmentos blandos y segmentos duros. Los segmentos blandos se forman mediante el grupo Z. Los segmentos duros se originan a partir del diisocianato y una cadena corta de diol.

La polaridad de los segmentos duros conduce a una fuerte atracción entre los mismos, lo cual de nuevo conduce a una alta agregación y un alto grado de ordenación en la fase sólida del polímero. De esta forma aparecen zonas cristalinas o pseudo cristalinas que están incrustadas en la matriz blanda y flexible de los segmentos blandos. Las

zonas cristalinas y pseudo cristalinas de los segmentos duros actúan como enlaces físicos, lo cual proporciona una alta elasticidad al TPU. Las cadenas flexibles de los segmentos blandos conducen a un comportamiento de dilatación del polímero.

- 5 El poliuretano termoplástico d) se escoge de preferencia entre aquellos poliuretanos que contienen una cadena de poliéster y que no tienen ningunos grupos reactivos, en particular ningunos grupos de isocianatos.

A este respecto, se prefieren los poliuretanos termoplásticos que son sólidos a una temperatura ambiente (22 °C) y tienen una temperatura vítrea inferior a -20 °C, de preferencia inferior a -30 °C. Además, el poliureta no termoplástico d) presenta a una temperatura ambiente, de preferencia sólido, una zona de fusión o una zona de reblandecimiento según Kofler, la cual comienza por encima de los 100 °C, de preferencia por encima de los 115 °C.

Los poliuretanos d) apropiados, de preferencia sólidos a temperatura ambiente, se caracterizan además porque contienen como substancia pura un alargamiento de rotura de por lo menos el 300 %, de preferencia por lo menos un 400 %.

La masa molar media de los poliuretanos d) apropiados, como se puede determinar por cromatografía de permeación sobre gel, están de preferencia en el margen de 40000 g/mol hasta 120000 g/mol, en particular en el margen de 50000 g/mol hasta 90000 g/mol.

Los poliuretanos termoplásticos basados en poliésteres con las propiedades anteriormente citadas son en particular adecuados para dar por una parte la deseada poca pegajosidad a las masas según la invención y con ello una más fácil manipulación en el moldeo por inyección, y por otra parte garantizar la estabilidad mecánica necesaria de la masa endurecida. A este respecto las masas que en el estado endurecido presentan un módulo E de por lo menos 900 MPa así como una resistencia a la compresión de por lo menos 15 MPa son consideradas apropiadas, mientras que las masas con valores por debajo de los valores citados son consideradas menos apropiadas para las finalidades de empleo previstas. El aplastamiento por compresión, a saber, la deformabilidad por la presión hasta la rotura debe ser por lo menos de un 20 %.

- 30 Como poliuretanos termoplásticos d) con las propiedades anteriormente citadas, son apropiados en particular aquellos que contienen una cadena de policaprolactona-poliéster.

Poliuretanos termoplásticos apropiados que cumplen con los criterios anteriores, pueden adquirirse en el comercio y pueden, a la vista de estas especificaciones, adquirirse por ejemplo de la firma Merquinsa en España, o de la firma Danquinsa GmbH en Alemania.

Según la invención, la masa contiene como componente adicional e) por lo menos un copolímero de bloques. Este se escoge de preferencia entre aquellos que contienen un primer bloque de polímeros con una temperatura de transición vítrea inferior a los 15 °C, en particular inferior a los 0 °C y un segundo bloque de polímeros con una temperatura de transición vítrea superior a los 25 °C, en particular superior a los 50 °C. Además, dichos copolímeros de bloques son apropiados para escoger entre aquellos en los cuales un primer bloque de polímeros se escoge entre un bloque de polibutadieno o de poliisopreno y un segundo bloque de polímeros se escoge entre un poliestireno o un polimetilmetacrilato.

A título de ejemplo, el (los) copolímero(s) de bloques se escoge(n) de los copolímeros con la siguiente estructura de bloques: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-éster del ácido (met)acrílico, etileno-éster del ácido (met)acrílico-éster de glicidilo del ácido (met)acrílico, etileno-éster del ácido (met)acrílico-anhídrido maleico, éster del ácido (met)acrílico-acrilato de butilo-éster del ácido (met)acrílico, de preferencia el metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.

Los copolímeros de bloques citados anteriormente corresponden a aquellos que pueden emplearse también en el marco de la patente WO 2007/025007 citada al principio. Versiones más detalladas de los copolímeros de bloques apropiados, y otras también en el marco de la presente invención, pueden extraerse de este documento desde la página 25, línea 21, hasta la página 26, línea 9. Allí se encuentran también referencias cruzadas de documentos en los cuales se describe la obtención de dichos copolímeros de bloques.

Más arriba se ha definido la composición de estos copolímeros de bloques de manera que para cada bloque se cita el monómero unidad. Esto se comprende porque el copolímero de bloques contiene cada vez bloques de polímeros de los citados monómeros. A este respecto pueden substituirse los bloques de polímeros individuales hasta un 20 % de los citados monómeros por otros co-monómeros. En particular esto sirve para los bloques de polimetilmetacrilato.

Los citados copolímeros de bloques aumentan la resistencia al impacto de las masas endurecidas según la invención, en particular a temperaturas inferiores a los 0 °C.

Por regla general, las mezclas de sustancias que se emplean según la invención, contienen además sustancias de relleno de por sí ya conocidas, como por ejemplo, la creta, el hollín, el carbonato de calcio-magnesio, el talco, la baritina, molidos o precipitados, así como en particular sustancias de carga silicatadas del tipo del silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo, la wollastonita y la clorita. De preferencia, pueden utilizarse sustancias de relleno conteniendo mica, con particular preferencia se menciona aquí la llamada sustancia de relleno de 2 componentes, a base de mica Muscovita y cuarzo con un muy pequeño contenido en metales pesados.

Para reducir el peso, la mezcla de sustancias de relleno puede contener adicionalmente a las antes citadas sustancias de relleno "normales", las llamadas sustancias ligeras. Estas pueden escogerse a partir de un grupo formado por las bolas huecas metálicas como por ejemplo las bolas huecas de acero, las bolas huecas de vidrio, las cenizas volantes (filita), las esferas huecas de plástico a base de resinas fenólicas, las resinas epoxídicas o poliésteres, las microesferas huecas expandibles con el material de la pared a base de copolímeros de ésteres del ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímeros de (met)acrilato de estireno así como en particular de cloruro de polivinilideno así como copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres del ácido (met)acrílico, esferas huecas de cerámica o sustancias de relleno orgánicas ligeras de origen natural como por ejemplo, cáscaras de nueces molidas, por ejemplo las cáscaras de anacardos, cocos o cáscaras de cacahuets así como harina de corcho o polvo de coque. Particularmente preferidas a este respecto son las sustancias de relleno ligeras a base de microesferas huecas, las cuales garantizan en la matriz de los cuerpos moldeados endurecidos una alta resistencia a la presión del cuerpo moldeado.

En una versión especialmente preferida, las masas térmicamente endurecidas contienen adicionalmente fibras, por ejemplo a base de 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 - en donde estas fibras son de preferencia, fibras de pulpa o fibras cortadas, las cuales tienen una longitud de fibra entre 0,5 y 6 mm, y un diámetro de 5 a 20 µm. Particularmente preferidas son a este respecto las fibras de poliamida del tipo de las fibras de aramida o también las fibras de poliéster.

Además, las masas endurecidas según la invención pueden contener otros agentes auxiliares y aditivos comunes, como por ejemplo, plastificantes, agentes auxiliares de reología, agentes reticulantes, promotores de la adhesión, protectores contra el envejecimiento, estabilizadores y/o pigmentos colorantes. Según el perfil de necesidades en relación a las propiedades de manipulación, la flexibilidad, el efecto de rigidez así como la unión adhesiva a los sustratos pueden variar la relación de cantidades de los componentes individuales entre relativamente amplios límites. Eventualmente, las masas según la invención pueden contener diluyentes reactivos para regular el comportamiento del flujo. Diluyentes reactivos en el sentido de esta invención son por ejemplo las sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epoxídicos, (éteres de glicidilo o ésteres de glicidilo) con estructuras alifáticas o aromáticas. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos son el mono, di o triglicidiléter de monoalcoholes de 6 a 14 átomos de carbono o alquilfenoles así como los monoglicidiléteres del aceite de cáscara de anacardos, del éter de diglicidilo del etilenglicol, del dietilenglicol, del trietilenglicol, del tetraetilenglicol, del propilenglicol, del dipropilenglicol, del tripropilenglicol, del tetrapropilenglicol, del 1,4 butilenglicol, del 1,5 pentanodiol, del 1,6 hexanodiol, del ciclohexanodimetanol, del triglicidiléter del trimetilolpropano así como del glicidiléster de los ácidos carboxílicos de 6 a 24 átomos de carbono o de sus mezclas.

Los márgenes típicos de los componentes esenciales son, expresados en % en peso referidos a la masa total:

- a) del prepolímero de epóxido: 10-65 %, de preferencia 20 - 60 %
- b) del endurecedor activable por el calor para el prepolímero: desde un 1 hasta un 10 %, de preferencia 2- 8 %
- c) del agente propelente: desde un 0,5 hasta un 10 %; de preferencia desde un 1 hasta un 5 %
- d) del poliuretano termoplástico: desde un 1 hasta un 50 %, de preferencia desde un 5 hasta un 35 %, en particular 10 - 20 %
- e) del copolímero de bloques: 1 - 50, de preferencia desde un 5 hasta un 30 %
- f) de las partículas de caucho: 0 - 40 %, de preferencia por lo menos un 5 % y como máximo un 25 %
- g) de las partículas inorgánicas que tienen una cubierta de polímeros orgánicos: 0 - 40 %, de preferencia por lo menos un 5 % y como máximo un 25 %
- h) de las sustancias de relleno 0 - 50 %, de preferencia por lo menos un 5 % y como máximo un 30%

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

Las composiciones según la invención se pueden obtener fácilmente en forma de granulado y de esta manera pueden almacenarse temporalmente y transportarse fácilmente en contenedores convencionales, grandes sacos, barriles o sacos. Pueden manipularse en instalaciones convencionales de moldeo por inyección sin dosificadores especiales de alimentación ni dispositivos transportadores. Las espumas estructurales que pueden obtenerse de

estas composiciones tienen buenas propiedades comparables en carga de presión o esfuerzo de flexión con las composiciones conocidas hasta ahora a base de epóxidos.

Sorprendentemente las composiciones según la invención muestran a pesar de todo, un buen comportamiento del flujo en la máquina de inyección en el proceso de fabricación de la estructura en la fabricación de automóviles, en los baños de limpieza y de pretratamiento a 65 °C y en una simultánea carga de flujo, no experimentan ningún corrimiento o lavado. Además, no se comprueba ninguna adhesividad de la pieza moldeada o del granulado a temperaturas inferiores a los 45 °C.

De preferencia, se fabrican a partir de las composiciones expandibles, térmicamente endurecibles, a bajas presiones y bajas temperaturas, piezas moldeadas térmicamente, expandibles, las cuales pueden emplearse para dar rigidez y/o reforzar piezas metálicas de construcción.

Por ejemplo, se puede extrusionar para ello la mezcla de sustancias mediante una extrusora a una temperatura en el margen desde 50 hasta 100 °C a través de una matriz y después de enfriar a una temperatura por debajo de los 50 °C, cortar en trozos. En la extrusión a través de una matriz con la forma correspondiente y subsiguiente cortado a la longitud deseada, se pueden obtener piezas moldeadas cuya forma se adapta a los huecos que han de adquirir rigidez. De esta manera se obtiene por ejemplo una pieza moldeada a partir de una masa reactiva expandible por lo menos en un 20 %, para ser reticulada, y a una temperatura en el margen de 120 hasta 220 °C.

Como alternativa a esto, se escoge un procedimiento para la preparación de piezas moldeadas a partir de una mezcla de sustancias como se ha descrito anteriormente, en donde la mezcla de sustancias, con ayuda de una extrusora a una temperatura en el margen de 50 hasta 100 °C, se introduce en un molde de inyección y después de enfriar a una temperatura por debajo de los 50 °C, se desmoldea.

A este respecto, se puede partir para la extrusión, de una mezcla de sustancias, la cual se alimenta a la extrusora como mezcla previa, pero sin moldear, o bien la mezcla tiene lugar solamente en la propia extrusora a partir de las sustancias primas individuales. Sin embargo, es también posible introducir la mezcla de sustancias en forma del granulado anteriormente descrito. Este se funde antes de la introducción en la extrusora o de preferencia se funde en la propia extrusora, y en este estado se comprime en el molde de inyección.

Esta variante del procedimiento se caracteriza por los siguientes pasos esenciales de procedimiento:

- a) mezcla de los componentes de la composición anteriormente descrita, a temperaturas inferiores a los 100 °C, de preferencia entre 80 y 95 °C.
- b) extrusión de la composición a temperaturas inferiores a 100 °C, de preferencia 80 °C hasta 95 °C con formación del granulado, eventualmente sobre una banda metálica enfriada;
- c) enfriamiento del granulado así formado,
- d) eventualmente, almacenamiento intermedio del granulado, de preferencia en containers, grandes sacos, barriles o sacos,
- e) alimentación del granulado en una máquina de moldeo por inyección,
- f) fusión del granulado a temperaturas inferiores a los 100 °C e inyección de la masa fundida en el molde predeterminado de la máquina de moldeo por inyección,
- g) enfriamiento de la pieza moldeada formada y extracción de la pieza moldeada del molde.

Mediante el contenido del, o de los poliuretano(s) termoplástico(s) d), se disminuye la pegajosidad de la masa que contiene resina epoxídica, de manera que para la extrusión o respectivamente para el proceso de inyección, no es necesario emplear ningún agente separador.

Además, la presente invención comprende una pieza conformada. extrusionada o moldeada por inyección, compuesta de una masa térmicamente expandible y endurecible, según la anterior descripción.

La aplicación principal de las piezas moldeadas según la invención es la de dar rigidez y reforzar piezas de construcción, en particular piezas de construcción para productos de línea blanca o piezas de construcción para la carrocería del automóvil como son el bastidor, las puertas, las tapas de los maleteros; el capó y/o el techo. Por lo tanto, la presente invención comprende también un vehículo o una pieza de construcción metálica que adquiere rigidez o bien se refuerza por lo menos con una pieza moldeada de las descritas anteriormente, obtenida mediante extrusión o inyección.

En particular, la presente invención comprende un procedimiento para el refuerzo, aislamiento, amortiguamiento, amortiguamiento y/o estanqueidad de componentes huecos, en donde una pieza moldeada obtenida según la

invención, se sujeta en una de las paredes interiores del componente hueco antes de finalizar la construcción de dicho componente hueco, el componente hueco se cierra y se calienta a una temperatura en el margen de 120 hasta 220 °C, de preferencia durante un tiempo en el margen de 10 a 150 minutos.

- 5 Para este procedimiento se aprovecha el proceso habitual de producción para estructuras huecas alargadas en la construcción de vehículos, por ejemplo, para el marco que envuelve el habitáculo del pasajero. Estas estructuras huecas se fabrican habitualmente de manera que se fabrican las medias cáscaras correspondientemente moldeadas de metal, y estas medias cáscaras se ensamblan a la estructura del marco hueco o respectivamente a una parte de la misma. Estas estructuras huecas o soportes huecos son por ejemplo, las columnas A, B ó C de una carrocería de
10 automóvil la cual soporta la estructura del techo o también las barras del techo, traviesas, así como también partes del arco de las ruedas o soporte del motor. Como en la inserción de los llamados "pilar filler" ("relleno de pilares") ó "baffles" ("altavoces"), en este tipo de estructuras huecas, habituales en el estado actual de la técnica, puede fijarse la pieza moldeada obtenida según la invención, con ayuda de un elemento de fijación o una parte adhesiva de la superficie, a la superficie que posteriormente será la pared interior del espacio hueco, la cual se fija a una media
15 cáscara, antes de que ésta se una con la otra media cáscara para formar la estructura hueca.

A este respecto, la pieza moldeada obtenida según la invención, se moldea de preferencia de manera que su corte transversal visto perpendicularmente al eje longitudinal corresponda con la forma transversal del espacio hueco. La pieza moldeada está sin embargo dimensionada de forma que antes de la formación de espuma, tiene contacto con
20 la pared interior de la pieza hueca sólo en uno o pocos lugares. Visto desde estos lugares queda entre las superficies límite situadas paralelamente al eje longitudinal de la pieza moldeada, y las paredes interiores de la pieza hueca, una rendija de penetración del flujo de un ancho desde aproximadamente 1 mm hasta aproximadamente 10 mm, de preferencia desde aproximadamente 2 mm hasta aproximadamente 4 mm. Esta rendija de penetración del flujo garantiza que los diversos líquidos del proceso con los cuales es tratada la carrocería en bruto, mojen todas las
25 partes de la cara interior de las paredes del espacio hueco. La rendija de penetración del flujo se cierra solamente con la expansión térmica del cuerpo moldeado, con lo cual se logra cumplir con la finalidad de reforzamiento, de aislamiento, de amortiguación y/o de sellado hermético de las piezas huecas de construcción. Separadores de las piezas moldeadas pueden garantizar que esta rendija de penetración del flujo, aparece con toda seguridad antes del espumado de la pieza moldeada y permanece retenida hasta terminar dicho espumado.

30

Ejemplos de ejecución (% del peso referido al peso total de la composición):

		A	B	C	D
1	Resina epoxídica semisólida a 22 °C	5 %	11,2 %	16 %	12 %
2	Resina epoxídica sólida a 22 °C	10 %	28,2 %	18,8 %	20 %
3	Resina epoxídica líquida a 22 °C	20 %	9,4 %	---	---
4	Partículas núcleo-cáscara (copolímero resina epoxídica/acrilato-butadieno)	15 %	---	18,8 %	20 %
5	Copolímero de bloques (poliestireno-polibutadieno-polimetilmetacrilato) (fuente de referencia: AKEMA)	5 %	4,7 %	6,1 %	10 %
6	Poliuretano termoplástico (TPU-1 *)	10 %	4,7 %	---	---
7	Poliuretano termoplástico (TPU-2 *)	---	---	9,4 %	5 %
8	Carbonato cálcico	10,15%	10 %	9,4 %	10 %
9	Esferas de vidrio	15 %	24,5 %	14,1 %	15 %
10	Diciandiamida	4,50 %	2,9 %	3,1 %	3,2 %
11	Acelerador (Ajicure AH 300, un derivado del Fenuron)	2,25 %	1,4 %	1,5 %	1,6 %
12	Agente propelente físico (Expancel 091 DU 140, Akzo Nobel)	1,80 %	1,7 %	1,7 %	1,8 %
13	Ácido silícico pirolítico	1 %	1 %	0,9 %	1 %
14	Hollín	0,3 %	0,3 %	0,2 %	0,4 %
	<i>Total</i>	<i>100 %</i>	<i>100 %</i>	<i>100 %</i>	<i>100 %</i>
*) TPU-1 = poliuretano basado en poliéster. Masa molar media 62.150 +/- 100. Intervalo de fusión según Kofler 155 a 165 °C. Resistencia a la tracción según DIN 53.504: 35 MPa. Alargamiento de rotura según DIN 53.504: 420 %. Temperatura de transición vítrea (DSC, 10 °C por minuto): -22 °C					

- 35 TPU-2 = poliuretano basado en poliéster, margen de fusión según Kofler 135 hasta 145°C. Resistencia según DIN 53.504: 30 MPa. Alargamiento de rotura según DIN 53504: 500%. Temperatura de transición vítrea (DSC, 10°C por minuto): -27°C.

Estos componentes se mezclaron entre sí de la siguiente manera: los componentes 6 y 7 se mezclaron a 120 °C en un mezclador planetario con los componentes 1 a 5 antes citados. A continuación, la mezcla se enfrió a 80 °C, los componentes 8, 9, 13 y 14 se añadieron a la misma y se mezclaron durante 30 minutos. A continuación se añadieron los componentes 10 hasta 12 y se mezclaron durante 10 minutos. A continuación se desalojó la mezcla durante 5 minutos.

A partir de las mezclas según la invención, no pegajosas o poco pegajosas, pudieron obtenerse las piezas moldeadas por inyección con los siguientes parámetros de procedimiento: Temperatura 20 a 80 °C. Velocidad de dosificación: 15 m/minuto, contrapresión: 5 bars, volumen de dosificación: 8 cm³. Presión de inyección: 350 bars.

Después del espumado y el endurecido a 150 °C las masas presentan las siguientes propiedades:

	A	B	C	D
Grueso antes del endurecido [g/cm ³]	0,9	0,74	0,9	0,9
Grado de expansión [%]	89%	97%	54%	78%
Grosor después del endurecido [g/cm ³]	0,5	0,4	0,6	0,5
Resistencia al cizallamiento* [MPa]	3,9	3,8	1,8	---
Resistencia a la presión**[MPa]	25	15	18	20
Módulo de presión** [MPa]	1070	900	915	660
* resistencia al cizallamiento determinada en acero, laminado en frío, aceitado, (1,5 mm), grueso de la espuma 2 mm: 10 mm/minuto a temperatura ambiente				
** resistencia a la compresión, y módulo de compresión determinado con el método del cilindro (33 mm de diámetro y 66 mm de longitud): 12 mm/minuto a temperatura ambiente				

REIVINDICACIONES

1. Masa térmicamente expandible y endurecible, la cual contiene
 - a) por lo menos un prepolímero epoxídico
 - b) por lo menos un endurecedor activable térmicamente del prepolímero
 - c) por lo menos un agente propelente
 - d) por lo menos un poliuretano termoplástico
 - e) por lo menos un copolímero de bloques.
2. Masa térmicamente expandible y endurecible según la reivindicación 1, caracterizada porque, adicionalmente contiene partículas de caucho.
3. Masa térmicamente expandible y endurecible según la reivindicación 2, caracterizada porque, las partículas de caucho presentan una estructura núcleo-cáscara.
4. Masa térmicamente expandible y endurecible según la reivindicación 1, caracterizada porque, adicionalmente contiene partículas inorgánicas, las cuales presentan una cubierta de polímeros orgánicos.
5. Masa térmicamente expandible y endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque, como componente d) se emplea un termoplástico poliuretano no reactivo, el cual se escoge entre los poliuretanos que contienen una cadena de poliéster.
6. Masa térmicamente expandible y endurecible según la reivindicación 5, caracterizada porque, el poliuretano termoplástico d) es sólido a 22 °C y presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de - 20 °C, de preferencia por debajo de - 30 °C.
7. Masa térmicamente expandible y endurecible según por lo menos una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizada porque, el poliuretano termoplástico d) es sólido a 22 °C y presenta una zona de fusión o una zona de reblandecimiento según Kofler, la cual empieza por encima de los 100 °C, de preferencia por encima de los 115 °C.
8. Masa térmicamente expandible y endurecible según una o varias de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada porque, el poliuretano termoplástico d) es sólido a 22 °C y como sustancia pura presenta un alargamiento de rotura por lo menos de un 300%, de preferencia por lo menos de un 400%.
9. Masa térmicamente expandible y endurecible según una o varias de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizada porque, el poliuretano termoplástico d) presenta una masa molar media en el margen de 50000 g/mol hasta 120000 g/mol.
10. Masa térmicamente expandible y endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque, el copolímero de bloques (e) se escoge entre aquellos copolímeros que contienen un primer bloque de polímeros con una temperatura de transición vítrea por debajo de los 15 °C y un segundo bloque de polímeros con una temperatura de transición vítrea por debajo de los 25°.
11. Masa térmicamente expandible y endurecible según la reivindicación 10, caracterizada porque, el copolímero de bloques (e) se escoge entre aquellos copolímeros que contienen un primer bloque de polímeros escogido entre un bloque de polibutadieno o un bloque de poliisopreno, y un segundo bloque de polímeros escogido entre un bloque de poliestireno o un bloque de polimetilmetacrilato.
12. Masa térmicamente expandible y endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque, el copolímero de bloques (e) se escoge entre copolímeros que tienen las siguientes estructuras de bloques: estireno-butadieno-(met)acrilatos, estireno-butadieno- éster del ácido (met)acrílico, éster de etileno del ácido (met)acrílico-éster de glicidilo del ácido (met)acrílico, éster de etileno del ácido (met)acrílico-anhídrido maleico, metilmetacrilato-butilacrilato-metilmetacrilato.
13. Masa térmicamente expandible y endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque, adicionalmente contiene una o varias sustancias de relleno, escogidas del grupo formado por: fibras, sustancias minerales de relleno y sustancias de relleno ligeras.
14. Masa térmicamente expandible y endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque, contiene los componentes individuales, en los siguientes márgenes de cantidades expresados en % en peso referido a la masa total:

- a) un prepolímero epoxídico: 10-65 %, de preferencia 20-60 %
- b) un endurecedor térmicamente activable para el prepolímero: desde un 1 hasta un 10 %, de preferencia 2-8 %.
- c) un agente propelente: desde un 0,5 hasta un 10 %, de preferencia desde un 1 % hasta un 5 %
- d) un poliuretano termoplástico: desde un 1 hasta un 50 %, de preferencia desde un 5 hasta un 35 %
- e) un copolímero de bloques: 1 – 50 %, de preferencia desde un 5 hasta un 30 %
- f) partículas de caucho 0-40 %, de preferencia por lo menos un 5 y como máximo un 25 %
- g) partículas inorgánicas, que tienen una cubierta de polímeros orgánicos: 0 – 40%, de preferencia por lo menos, un 5, y como máximo un 25 %
- h) sustancias de relleno: 0-50 %, de preferencia por lo menos un 5, y como máximo un 30 %.

15. Empleo de una masa térmicamente expandible y endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 14, para dar rigidez o reforzar las piezas de construcción.