

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 475**

51 Int. Cl.:

C08G 18/58 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08J 9/32 (2006.01)

C08K 7/28 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010 E 10776630 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2493944**

54 Título: **Premezcla y procedimiento de preparación de un material térmicamente expandible y endurecible basado en epóxido**

30 Prioridad:

29.10.2009 DE 102009046157

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

22.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HORNUNG, MARTIN;
BARRIAU, EMILIE y
RENKEL, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 538 475 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

Premezcla y procedimiento de preparación de un material térmicamente expandible y endurecible basado en epóxido

5 La presente invención se refiere a mezclas de resinas epoxídicas espumables y endurecibles que en estado espumado y endurecido se pueden usar como espumas estructurales para la rigidización, en particular, de estructuras metálicas huecas, así como a un procedimiento para su preparación. Este incluye que se preparen dos premezclas fácilmente bombeables, se mezclen y se dejen endurecer en un molde para dar una pieza de moldeo estable de forma. El endurecimiento previo se basa en la formación de un poliuretano a partir de un componente alcohol en un componente y un componente isocianato en el otro componente de la premezcla. El endurecimiento final dando una espuma estructurada se logra después mediante calentamiento debido a la reacción de endurecimiento inducida térmicamente de los prepolímeros de resina epoxídica.

15 Para muchos campos de aplicación son necesarios elementos estructurales ligeros para una producción en serie constante de dimensiones 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 elementos estructurales ligeros de estructuras de paredes delgadas, que a pesar de ello posean una rigidez y una resistencia estructural suficientes. Una forma de lograr una rigidez y una resistencia estructural elevadas con el menor peso posible del elemento estructural requiere piezas huecas que están fabricadas a partir de chapa relativamente fina o de placas de plástico. No obstante, las chapas de pared fina tienen tendencia a deformarse ligeramente. Por lo tanto, se conoce desde hace algún tiempo, en las estructuras de cuerpos huecos, el espumado del espacio hueco con una espuma estructural, con lo que, por una parte, se evita o se minimiza la deformación o el cambio de forma, y por otra parte, se aumenta la resistencia y la rigidez de estas piezas.

25 Habitualmente este tipo de agentes de refuerzo o para dar rigidez espumados, son o bien de espumas metálicas o bien contienen una resina o un aglutinante térmicamente endurecible tal como, por ejemplo, resinas epoxídicas. Estas composiciones contienen generalmente un agente de expansión, cargas y cargas de refuerzo tales como, por ejemplo, microesferas huecas de vidrio. Preferentemente, estas espumas tienen en estado espumado y endurecido una densidad de 0,3 a 0,7 g/cm³. Estas espumas deben resistir sin daños después del endurecimiento temperaturas superiores a 130 °C, preferentemente superiores a 150 °C, por lo menos a corto plazo. Las composiciones espumables térmicamente endurecidas de este tipo contienen generalmente otros constituyentes tales como agentes de endurecimiento, coadyuvantes de procesamiento, estabilizantes, colorantes o pigmentos, dado el caso absorbentes UV, así como constituyentes promotores de la adhesión.

35 El documento WO 2007/004184 describe un material térmicamente espumable, que contiene los siguientes componentes: una resina epoxídica sólida, un mejorador de la resistencia al impacto, un endurecedor y un agente de expansión activable mediante calor. A este respecto, el mejorador de la resistencia al impacto puede representar un material termoplástico. Por ejemplo, pueden mencionarse: híbridos de epoxi-poliuretano y prepolímeros de isocianato, por ejemplo, los polieterpolioles terminados en isocianato. El documento WO 2007/025007 divulga una composición con los siguientes componentes: al menos una resina epoxídica, artículos de caucho con una estructura de núcleo-coraza, otro modificador de la resistencia al impacto o mejorador de la rigidez y un endurecedor latente activable mediante calor. Adicionalmente, la composición puede contener un agente de expansión, de modo que pueda usarse como una espuma estructural. Como modificador de la resistencia al impacto pueden mencionarse, por ejemplo, poliuretanos derivados de polioxialquilenos terminados en hidroxilo, tales como, por ejemplo, polipropilenglicol o politetrahidrofuranodiol.

50 El documento WO 2009/017690 describe composiciones adhesivas basadas en resina epoxídica endurecibles que pueden contener también un agente de expansión. La composición contiene en una forma de realización al menos una resina epoxídica y al menos un poliuretano. El documento WO 2002/088214 divulga composiciones térmicamente endurecibles para espumas estructurales que contienen un producto de reacción de una resina de isocianato con una resina epoxídica que porta grupos reactivos frente a isocianatos, por ejemplo grupos hidroxilo.

55 Hoy en día se fabrican piezas tridimensionales de espumas estructurales habitualmente mediante el procedimiento de moldeo por inyección. Debido a la pegajosidad de los materiales a temperaturas por encima de 30 °C, el material de partida no puede usarse como granulado para la fabricación de piezas mediante el procedimiento de moldeo por inyección. Sin embargo, para poder fabricar piezas mediante este procedimiento, la alimentación del material a la máquina de moldeo por inyección debe modificarse 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 comercialmente. Si se usan formulaciones con un alto punto de fusión para elevar el punto de reblandecimiento en aproximadamente 40 °C, la pieza de espuma estructural debe procesarse en la máquina de moldeo a temperaturas más altas en la máquina de moldeo por inyección para llenar los moldes. Las temperaturas superiores 100 °C no son admisibles, ya que de lo contrario se promovería la reacción de endurecimiento de la composición, y esto conduciría al bloqueo de la máquina. Debido a la alta viscosidad a temperaturas apenas superiores al punto de fusión de la

resina epoxídica y, en particular, a la pegajosidad de la resina epoxídica líquida, la fabricación de las piezas de moldeo por inyección es muy difícil y solo es posible en condiciones técnicas considerablemente costosas.

5 La presente invención propone una solución a este problema. Se basa en que, en vez de un material de viscosidad elevada se bombean o se inyectan dos premezclas de baja viscosidad al molde y se forma solo mediante una reacción de formación de poliuretano en el molde un cuerpo de moldeo estable de forma a temperatura ambiente o superior (por ejemplo hasta 40 °C).

10 A este respecto, la presente invención se refiere a una premezcla de dos componentes para la preparación de un material térmicamente expandible y endurecible basado en epóxido, que comprende un componente A y un componente B, en la que el componente A contiene al menos un isocianato y el componente B contiene al menos un di- o polioliol y en la que adicionalmente al menos uno de los componentes A o B contiene al menos un prepolímero epoxídico, al menos uno de los componentes A o B contiene un endurecedor térmicamente activable para prepolímeros epoxídicos y al menos uno de los componentes A y B contiene un agente de expansión térmicamente activable.

15 A este respecto, para una mejor manipulación (por ejemplo, viscosidad adecuada de ambos componentes) es preferente que el componente A contenga al menos un prepolímero epoxídico y al menos un isocianato y el componente B contenga al menos un prepolímero epoxídico y al menos un di- o polioliol, conteniendo adicionalmente al menos uno de los componentes A o B un endurecedor térmicamente activable para prepolímeros epoxídicos y al menos uno de los componentes A o B un agente de expansión térmicamente activable.

20 En otra forma de realización de la presente invención, no obstante, se ha demostrado que es también ventajoso que el componente A contenga al menos un isocianato y el componente B contenga al menos un prepolímero epoxídico y al menos un di- o polioliol, conteniendo adicionalmente al menos uno de los componentes A o B un endurecedor térmicamente activable para prepolímeros epoxídicos y al menos uno de los componentes A o B un agente de expansión térmicamente activable.

25 En una forma de realización muy particularmente preferente se ha demostrado que es ventajoso que solo el componente B contenga una resina epoxídica, es decir, que los componentes A se formulen de forma exenta de resinas epoxídicas. Las preparaciones están "exentas de resinas epoxídicas" según la invención si contienen menos del 3 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, de modo muy particularmente preferente menos del 0,1 % en peso de una resina epoxídica. Las composiciones de este tipo destacan particularmente por una estabilidad en almacenamiento aumentada.

30 Los prepolímeros epoxídicos, en adelante denominados también "resinas epoxídicas" pueden ser básicamente compuestos poliepoxicos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos.

35 Las resinas epoxídicas adecuadas se eligen, por ejemplo, entre las resinas epoxídicas de tipo bisfenol A, resinas epoxídicas de tipo bisfenol S, resinas epoxídicas de tipo bisfenol F, resinas epoxídicas de tipo fenol-novolac, resinas epoxídicas de tipo cresol-novolac, productos epoxidados de numerosas resinas fenólicas modificadas con dicitlopentadieno, que pueden obtenerse mediante reacción de dicitlopentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados de 2,2',6,6'- tetrametilbifenol, resinas epoxídicas aromáticas tales como resinas epoxídicas con estructuras básicas de naftaleno y resinas epoxídicas con estructuras básicas de fluoreno, resinas epoxídicas alifáticas tales como neopentilglicoldiglicidiléter y 1,6-hexanodioldiglicidiléter, resinas epoxídicas alicíclicas tales como 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo) y resinas epoxídicas con un anillo hétero tales como isocianurato de triglicidilo. En particular, las resinas epoxídicas comprenden por ejemplo el producto de reacción de bisfenol A y epiclorhidrina, el producto de reacción de fenol y formaldehído (resinas novolac) y epiclorhidrina, ésteres de glicidilo así como el producto de reacción de epiclorhidrina y p-aminofenol.

40 Otros polifenoles, que mediante la reacción con epiclorhidrina (o epibromhidrina) proporcionan prepolímeros de resinas epoxídicas adecuados son: resorcina, 1,2-dihidroxibenceno, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis (4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxinaftalina.

45 Otros prepolímeros epoxídicos adecuados son poliglicidiléteres de polialcoholes o diaminas. Estos poliglicidiléteres se derivan de polialcoholes tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5 pentanodiol, 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano.

50 Otras resinas epoxídicas preferentes que pueden obtenerse comercialmente comprenden, en particular, óxido de octadecileno, epiclorhidrina, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, metacrilato de glicidilo, diglicidiléter de bisfenol A (por ejemplo, los que se conocen con la denominación comercial "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" y "Epon 1010", que pueden obtenerse de Hexion Specialty Chemicals Inc., "DER-331", "DER-332", "DER-334", "DER-671", "DER-732" y "DER-736" que pueden obtenerse de Dow Chemical Co.), dióxido de vinilciclohexeno, 3,4-

epoxiciclohexenocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexenocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), bis(2,3-epoxi-ciclopentil)éter, epóxido alifático modificado con polipropilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (por ejemplo, productos de cresol de Sartomer), una resina de silicona que contiene una funcionalidad epóxido, resinas epoxídicas ignífugas (por ejemplo, "DER-580", una resina epoxídica bromada de tipo bisfenol, que puede obtenerse de Dow Chemical Co), 1,4-butanodioldiglicidiléter de una fenolformaldehído-novolac (por ejemplo, "DEN-431" y "DEN-438" de Dow Chemical Co.), así como resorcina-diglicidiléter (por ejemplo "Kopoxite" de Koppers Company Inc.), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, monóxido de vinilciclohexeno, 1,2-epoxihexadecano, alquilglicidiléteres tales como, por ejemplo, alquilo C8-C10-glicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 7", de Hexion Specialty Chemicals Inc.), alquilo C12-C14-glicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 8" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), butilglicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 61" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), cresilglicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 62" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), p-terc.-butilfenil-glicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 65" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), glicidiléteres polifuncionales tales como, por ejemplo, diglicidiléter de 1,4-butanodiol (por ejemplo, el modificador "HELOXY 67" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidiléter de neopentilglicol (por ejemplo, el modificador "HELOXY 68" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidiléter de ciclohexanodimetanol (por ejemplo, el modificador "HELOXY 107" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetiletanotriglicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 44" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetilopropanotriglicidiléter (por ejemplo, el modificador "HELOXY 48" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicidiléter de un polioli alifático (por ejemplo, el modificador "HELOXY 84" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diepóxido de poliglicol (por ejemplo, el modificador "HELOXY 32" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), epóxido de bisfenol F (por ejemplo, el "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 preferentes comercialmente disponibles se eligen, por ejemplo, entre Araldite™ 6010, Araldit™ GY-281™, Araldit™ ECN-1273, Araldit™ ECN-1280, Araldit™ MY-720, RD-2 de Huntsman Int. LLC; DENT™ 432, DENT™ 438, DENT™ 485 de Dow Chemical Co., Epon™ 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1002, 1031, etc., de Hexion Specialty Chemicals Inc. y HPT™ 1071, HPT™ 1079 igualmente de Hexion Specialty Chemicals Inc., como resinas novolac, además, 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, Epiclon™ N673 de DaiNippon Ink Chemistry o Epicote™ 152 de Hexion Specialty Chemicals Inc.

Además, pueden usarse, por lo menos parcialmente, los siguientes poliepóxidos: poliglicidilésteres de ácidos policarboxílicos, por ejemplo los productos de reacción de glicidol o epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o ácido graso dimérico.

El equivalente epóxido de los poliepóxidos adecuados puede variar entre 150 y 50000, preferentemente entre 170 y 5000. Por ejemplo, es adecuada una resina epoxídica a base de epiclorhidrina/bisfenol-A que tiene un peso de equivalente epóxido de 475 a 550 g/eq o un contenido en grupos epóxido en el intervalo de 1820 a 2110 mmol/g. El punto de reblandecimiento determinado según la norma RPM 108-C se encuentra en el intervalo de 75 a 85 °C.

A este respecto, el material térmicamente expandible y endurecible puede contener al menos un prepolímero epoxídico que es líquido a temperatura ambiente (22 °C). Esto reduce la viscosidad de la premezcla y facilita, por lo tanto, la introducción de ambas premezclas en el molde.

Por lo tanto, es preferente que al menos uno de los componentes A o B, preferentemente tanto el componente como también el componente B, contenga un prepolímero epoxídico líquido a 22 °C.

Pero también puede ser preferente que al menos uno de los componentes A o B, preferentemente el componente B, contenga un prepolímero epoxídico líquido a 22 °C.

Como prepolímeros epoxídicos líquidos a temperatura ambiente se usan preferentemente productos de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A o bisfenol F. Las resinas epoxídicas líquidas a temperatura ambiente tienen generalmente un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 150 a aproximadamente 480. Es particularmente preferente un intervalo de pesos equivalentes de epóxido de 182 a 350.

No obstante, también es preferente que al menos uno de los componentes A o B, preferentemente al menos el componente B, contenga adicionalmente al prepolímero epoxídico líquido a 22 °C un prepolímero epoxídico sólido o semisólido a 22 °C. Esto contribuye a que los cuerpos de moldeo después del endurecimiento previo presenten la rigidez requerida y se reduce la pegajosidad del cuerpo de moldeo en comparación con cuerpos de moldeo que solo contienen prepolímeros de resinas epoxídicas líquidas.

Las resinas epoxídicas sólidas a temperatura ambiente (22 °C) se pueden obtener también a partir de polifenoles y epiclorhidrina. A este respecto son particularmente preferentes aquellos a base de bisfenol A o bisfenol F con un

punto de fusión entre 45 °C y 90 °C, preferentemente entre 50 °C y 80 °C. De las resinas epoxídicas líquidas se diferencian estas últimas esencialmente por su peso molecular superior, con lo que estas son sólidas a temperatura ambiente. Según la invención, las resinas epoxídicas sólidas tienen un peso equivalente de epóxido ≥ 400 . Es particularmente preferente un peso equivalente de epóxido de 450 a aproximadamente 900. Las resinas epoxídicas semisólidas se encuentran, con respecto a sus propiedades, entre las resinas epoxídicas sólidas y las líquidas a 22 °C. A diferencia de las resinas epoxídicas líquidas, estas no adoptan la forma del recipiente en un periodo de 10 minutos por el efecto de la fuerza de la gravedad ni forman una superficie esencialmente lisa, sino que por el efecto de la fuerza de la gravedad son estables de forma durante al menos 10 minutos. No obstante, pueden conformarse manualmente ejerciendo presión, sin que se rompan ni que adopten después de interrumpir la presión la forma antigua de nuevo al menos aproximadamente. Las resinas epoxídicas semisólidas también pueden conformarse fácilmente manualmente, pero no de forma elástica.

Como "isocianatos", en el sentido de la presente invención son adecuados los isocianatos difuncionales (diisocianatos), isocianatos trifuncionales (trisisocianatos) y/o poliisocianatos conocidos para aplicaciones de adhesivo. Por "poliisocianatos" se entiende según la invención compuestos que presentan más de tres grupos isocianato.

Además de los di-, tri- y/o poliisocianatos monoméricos se incluyen también los di-, tri- y/o poliisocianatos oligoméricos y/o poliméricos (prepolímeros reactivos) entre los "isocianatos" según la invención. Por un "oligómero" se entiende según la invención un compuesto con menos de 4 unidades de repetición. Correspondientemente, por un "polímero" se entiende un compuesto con 4 o más unidades de repetición.

Ejemplos de di-, tri- y poliisocianatos monoméricos adecuados son 1,5-naftilendiisocianato, 2,2', 2,4- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), alofanato del MDI, xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetanodiisocianato, 4,4'-dibencilendiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del tolulendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4'-di-isocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), dicitclohexilmetanodiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, etilen-diisocianato, éster bis-isocianato-etílico del ácido ftálico, trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, ácido graso dimérico-diisocianato. Son particularmente adecuados isocianatos alifáticos tales como 2,2,4-trimetilhexano-2,3,3-trimetilhexametileno, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1,3- o 1,4-tetrametilxilenodiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4-dicitclohexilmetano-, éster de lisina-diisocianato o tetrametilxililendiisocianato (TMXDI).

Son preferentes isocianatos difuncionales. No obstante, pueden usarse, al menos parcialmente, isocianatos trifuncionales. Como isocianatos trifuncionales son adecuados isocianatos que se producen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo o amino polifuncionales. Para la preparación de trimeros son isocianatos adecuados los diisocianatos ya mencionados anteriormente, siendo particularmente preferentes los productos de trimerización de HDI, TMXDI o IPDI. Además, son preferentes según la invención los di-, tri- o poliisocianatos poliméricos, tales como particularmente el MDI polimérico, así como mezclas de di-, tri- o poliisocianatos poliméricos con di-, tri- o poliisocianatos monoméricos.

Como di- o polioles pueden seleccionarse los polioles conocidos por la tecnología del poliuretano con un peso molecular de hasta 50.000 g/mol. Pueden seleccionarse, por ejemplo, a base de poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliacrilatos o poliamidas, debiendo presentar estos polímeros adicionalmente grupos OH. Por ejemplo, son adecuados di- o polietileno-polieterpolioles trifuncionales.

Son polieterpolioles adecuados, por ejemplo, poliéteres lineales o ramificados que presentan una pluralidad de enlaces éter y que contienen al menos dos grupos alcohol, preferentemente en los extremos de la cadena. No contienen esencialmente ningún otro grupo funcional distintos de los grupos OH. Dichos polieterpolioles se producen como productos de reacción de alcoholes polihidroxílicos de bajo peso molecular con óxido de alquileo. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4 átomos de C. Son adecuados, por ejemplo, los productos de reacción de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos con dioles alifáticos, tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, tales como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol y 2,3-butanodiol, pentanodiolos y hexanodiolos, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metilpropanodiol, poliglicerol, 1,6-hexanodiol, 2,4,4-trimetilhexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, 1,4-ciclohexanodimetanol, o dioles aromáticos, tales como 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, bisfenol A, bisfenol F, brencatequina, resorcina, hidroquinona o mezclas de dos o más de los mismos. Además, en el marco de la invención se producen polioles adecuados mediante polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF). Además, también son adecuados los productos de reacción de alcoholes polihidroxílicos tales como glicerina, trimetilolpropano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar con los óxidos de alquileo. Presentan el mismo número de grupos OH terminales que el alcohol de partida.

En vez de, o adicionalmente a, los polieterpolioles pueden usarse también poliesterpolioles. Estos se producen mediante una reacción de policondensación de un alcohol polihidroxílico con, por ejemplo, de 2 a 15 átomos de C y preferentemente 2 o 3 grupos OH con uno o varios poli(ácidos carboxílicos), preferentemente aquellos con 2 a 14 átomos de C (incluidos los átomos de C de los grupos carboxilo) y con 2 a 6 grupos carboxilo. A este respecto, son preferentes ácidos dicarboxílicos que junto con dioles producen poliesterdioles lineales o que con trioles producen poliestertrioles ramificados. Inversamente, se pueden obtener poliestertrioles ramificados también mediante reacción de un diol con un ácido tricarboxílico. Como componente alcohol del poliesterpoliol pueden usarse, por ejemplo: etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles isoméricos, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metilpropanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,4,4-trimetilhexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, ciclohexanodiol-1,4, 1,4-ciclohexanodimetanol, o dioles aromáticos, tales como 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, bisfenol A, bisfenol F, brenzcatequina, resorcina, hidroquinona. Ácidos carboxílicos adecuados son, por ejemplo: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico, ácido masónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido sebáico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico y otros. En lugar de los ácidos carboxílicos pueden usarse también sus anhídridos.

Debido al comportamiento de reticulación particularmente adecuado para las aplicaciones según la invención, es preferente usar diisocianatos en combinación con polioles trifuncionales y/o dioles alifáticos. Los polietilendiisocianatos y/o butanodioles, en particular el 1,4-butanodiol, pueden ser representantes muy particularmente preferentes del grupo de los di- o polioles.

Como endurecedores para el prepolímero epoxídico se usan endurecedores térmicamente activables o latentes para el prepolímero de resina epoxídica. Estos pueden seleccionarse entre los siguientes compuestos: guanidina, guanidina sustituida, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas y/o sus mezclas. A este respecto, los endurecedores pueden estar incluidos estequiométricamente en la reacción de endurecimiento, pero pueden estar también activos catalíticamente. Ejemplos para guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina, y muy particularmente cianoguanidina (dicianodiamida). Como representantes de los derivados de guanamina adecuados se pueden mencionar resinas de benzoguanamina alquiladas, resinas de benzoguanamina o metoximetil-etoximetilbenzoguanamina. Preferentemente, la dicianodiamida es adecuada.

Adicionalmente a los endurecedores previamente mencionados pueden usarse ureas sustituidas catalíticamente activas. Estas son en particular, la p-clorofenil-N,N-dimetilurea (Monuron), la 3-fenil-1,1-dimetilurea (Fenuron) o la 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (Diuron). En principio también pueden usarse acril- o alquilaminas terciarias catalíticamente activas, tales como, por ejemplo, bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina. Además, pueden usarse diversos derivados de imidazol, preferentemente sólidos, como aceleradores catalíticamente activos. Como representantes de los mismos pueden mencionarse 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, bencimidazol, así como N-alquilimidazoles o N-arilimidazoles C₁-C₁₂. Además son adecuados aductos de compuestos amínicos en resinas epoxídicas como aditivos aceleradores de los endurecedores mencionados anteriormente. Compuestos amínicos adecuados son aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cíclicas. Compuestos epoxídicos adecuados son, por ejemplo, poliepóxidos a base de glicidiléteres del bisfenol A o F o de resorcina. Ejemplos concretos de tales aductos son los aductos de aminas terciarias tales como, por ejemplo, 2-dimetilaminoetanol, piperazinas sustituidas en el N, homopiperazinas sustituidas en el N, aminofenoles sustituidos en el N, en di o poliglicidiléteres del bisfenol A o F o de resorcina.

En el marco de la presente invención es preferente, pero no estrictamente necesario, que al menos uno de los componentes A y B contenga adicionalmente un acelerador del endurecimiento de este tipo para prepolímeros, en particular aductos de compuestos amínicos en resinas epoxídicas.

Como agente de expansión son adecuados en principio todos los agentes de expansión conocidos, tales como, por ejemplo, "agentes de expansión químicos" que liberan gases por descomposición, o "agentes de expansión físicos", es decir, esferas huecas expandibles. Ejemplos de los de agentes de expansión mencionados en primer lugar son azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, di-nitrosopentametilentetramina, la 4,4'-oxibis-(hidrazida del ácido bencenosulfónico), difenil-sulfona-3,3'-disulfhidrazida, benceno-1,3-disulfhidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida. Son particularmente preferentes las microesferas huecas de plástico expandibles a base de copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de acrilonitrilo/(met)acrilato. Estos pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo con la denominación "Dualite[®]" o "Expancel[®]" de Pierce & Stevens o respectivamente de Casco Nobel.

La cantidad de agente de expansión se elige preferentemente de modo que el volumen del material endurecido después de combinar los componentes A y B, al calentar a la temperatura de activación (o a la temperatura de expansión), aumenta irreversiblemente al menos el 10 %, preferentemente al menos el 20 % y en particular al

menos el 50 %: Con ello debe entenderse que el material, adicionalmente a la dilatación térmica normal y reversible según su coeficiente de dilatación térmica, aumenta irreversiblemente su volumen en comparación con el 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 más grande que antes al menos en un 10 %, preferentemente al menos en un 20 % y particularmente al menos en un 50 %. El grado de expansión indicado se refiere, por lo tanto, al volumen del material a temperatura ambiente antes y después del calentamiento temporal a la temperatura de activación. El límite superior del grado de expansión, es decir, el aumento irreversible de volumen, se puede ajustar mediante la elección de la cantidad del agente de expansión, de modo que sea inferior al 300 %, en particular inferior al 200 %.

Para acelerar el endurecimiento previo de las premezclas combinadas con formación de poliuretano es preferente que al menos uno de los componentes A y B (preferentemente B) contenga adicionalmente un catalizador de endurecimiento para isocianatos. Para ello son adecuados, por ejemplo, dicarboxilatos de dialquilestaño, tales como, por ejemplo, dicarboxilato de dibutilestaño. Los grupos carboxilato pueden elegirse a partir de aquellos con, en total (es decir, incluidos los grupos carboxilo), 2 a 18 átomos de C. Como ácidos carboxílicos para la formación de carboxilatos son adecuados, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valeriano, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido esteárico. En particular, es adecuado el dilaurato de dibutilestaño. Además, pueden usarse compuestos organometálicos a base de bismuto y cinc tales como, por ejemplo, neodecanato de bismuto y cinc o, si no, aceleradores puramente orgánicos tales como dimetilbencilamina o diazabicyclooctano.

El componente A contiene, con respecto al componente A total, preferentemente del 5 al 10 % en peso, particularmente del 8 al 85 % en peso de isocianato, de modo muy particularmente preferente del 8 al 75 % en peso, de isocianato.

Además, para la composición del componente A tienen validez preferentemente una de las siguientes condiciones o ambas:

- La proporción en peso del prepolímero epoxídico, con respecto al componente A total, es del 25 al 50 % en peso, preferentemente del 30 al 45 % en peso;
- La proporción en peso del isocianato, con respecto al componente A total, es del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 8 al 35 % en peso.

Es particularmente preferente que se cumplan estas dos condiciones simultáneamente.

Como alternativa, para la composición del componente A puede ser preferente que se cumplan las siguientes condiciones:

- La proporción en peso del prepolímero epoxídico, con respecto al componente A total, es del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 45 % en peso;
- La proporción en peso del isocianato, con respecto al componente A total, es del 5 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 85 % en peso.

Es particularmente preferente que se cumplan estas dos condiciones simultáneamente.

En particular, los componentes A, que se formulan de forma exenta de prepolímeros epoxídicos, destacan por una estabilidad en almacenamiento mejorada.

Adicionalmente el componente A puede contener uno o varios, preferentemente todos, los constituyentes siguientes, con respecto al componente A total:

- i) del 1 al 5 % en peso, preferentemente del 2 al 4 % en peso de agente de expansión térmicamente activable,
- ii) del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de cargas ligeras,
- iii) del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso de agente higroscópico tal como, por ejemplo, óxido de calcio,
- iv) del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso de acelerador del endurecimiento,

Como alternativa, el componente A puede contener uno o varios, preferentemente todos, los constituyentes siguientes, con respecto al componente A total:

- i) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso de agente de expansión térmicamente activable,
- ii) del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de cargas ligeras,
- iii) del 0,5 al 6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de agente higroscópico tal como, por ejemplo, óxido de calcio,
- iv) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso de acelerador del endurecimiento para epóxidos,

v) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de agente de endurecimiento.

Para el componente B tienen validez preferentemente una de las condiciones siguientes o ambas:

- La proporción en peso del prepolímero epoxídico, con respecto al componente B total, es del 35 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 65 % en peso;
- La proporción en peso del di- o polioliol, con respecto al componente B total, es del 2,5 al 35 % en peso, preferentemente del 4 al 25 % en peso.

Es particularmente preferente que se cumplan estas dos condiciones simultáneamente.

Como alternativa, para el componente B tienen validez preferentemente una de las condiciones siguientes o ambas:

- La proporción en peso del prepolímero epoxídico, con respecto al componente B total, es del 35 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 65 % en peso;
- La proporción en peso del di- o polioliol, con respecto al componente B total, es del 2,5 al 35 % en peso, preferentemente del 4 al 25 % en peso.

Es particularmente preferente que se cumplan estas dos condiciones simultáneamente.

A este respecto, el componente B contiene preferentemente prepolímeros epoxídicos tanto líquidos a 22 °C como también sólidos o semisólidos a 22 °C. A este respecto, preferentemente del 10 al 40, particularmente del 20 al 35 % de la totalidad del epóxido es líquido y el resto sólido.

Adicionalmente, el componente B puede contener uno o varios, preferentemente todos, los constituyentes siguientes, con respecto al componente B total:

- i) del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso de agente de expansión térmicamente activable,
- ii) del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 8 al 20 % en peso de cargas ligeras,
- iii) del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso de agente higroscópico tal como, por ejemplo, óxido de calcio,
- iv) del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 3 al 10 % en peso de endurecedor térmicamente activable para epóxido,
- v) del 0,005 al 0,5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,1 % en peso de acelerador del endurecimiento para isocianatos tal como se ha descrito anteriormente, en particular dilaurato de dibutilestaño,

Como alternativa, el componente B puede contener uno o varios, preferentemente todos, los constituyentes siguientes, con respecto al componente B total:

- i) del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso de agente de expansión térmicamente activable,
- ii) del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de cargas ligeras,
- iii) del 0,5 al 6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de agente higroscópico tal como, por ejemplo, óxido de calcio,
- iv) del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso de endurecedor térmicamente activable para epóxido,
- v) del 0,005 al 0,5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,1 % en peso de acelerador del endurecimiento para isocianatos tal como se ha descrito anteriormente, en particular dilaurato de dibutilestaño,
- vi) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso de acelerador del endurecimiento para epóxidos,
- vii) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de agente de endurecimiento.

Generalmente, las mezclas de sustancias que se pueden usar según la invención contienen además cargas conocidas de por sí tales como, por ejemplo, creta, hollín, carbonato de calcio y magnesio, talco, baritina, molidos o precipitados, así como en particular cargas de silicato del tipo de silicato de aluminio-calcio-magnesio, por ejemplo, wollastonita, clorita. Preferentemente, pueden usarse cargas que contienen mica, siendo particularmente preferente en el presente documento una denominada carga de 2 componentes constituida por mica muscovita y cuarzo con un contenido en metales pesados reducido.

Para reducir el peso, la mezcla de sustancias puede contener adicionalmente a las cargas "normales" mencionadas anteriormente, las denominadas cargas ligeras. Estas pueden seleccionarse del grupo de las esferas metálicas huecas, tales como, por ejemplo, esferas huecas de acero, esferas huecas de vidrio, cenizas volantes (filita), esferas huecas de plástico a base de resinas fenólicas, resinas epoxídicas o poliésteres, microesferas huecas expandibles con material de la pared constituido por copolímeros de ésteres del ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímeros de (met)acrilato de estireno, así como en particular por poli(cloruro de vinilideno), así como copolímeros de cloruro de

vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres del ácido (met)acrílico, esferas huecas de cerámica o cargas orgánicas ligeras de origen natural tales como, por ejemplo, cáscaras de frutos secos molidas, por ejemplo cáscaras de anacardos, cocos o cáscaras de cacahuetes, así como harina de corcho o polvo de coque. A este respecto, son particularmente preferentes las cargas ligeras a base de microesferas huecas, que garantizan en la matriz de los cuerpos de moldeo endurecidos una alta resistencia a la presión del cuerpo de moldeo.

En una forma de realización particularmente preferente, los materiales térmicamente endurecidos 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, siendo estas fibras preferentemente fibras de pulpa o fibras cortadas, que tienen una longitud de fibra entre 0,5 y 6 mm y un diámetro de 5 a 20 μm . Son particularmente preferentes a este respecto fibras de poliamida del tipo de las fibras de aramida o también las fibras de poliéster.

Además, los materiales endurecibles según la invención pueden contener otros coadyuvantes y aditivos comunes tales como, por ejemplo, plastificantes, coadyuvantes de reología, reticulantes, promotores de la adhesión, protectores contra el envejecimiento, estabilizantes y/o pigmentos colorantes. Según el perfil de exigencias con respecto a las propiedades de procesamiento, la flexibilidad, el efecto de rigidez necesario, así como la unión adhesiva a los sustratos pueden variar la relación de cantidades de los componentes individuales entre límites relativamente amplios.

Dado el caso, los materiales según la invención pueden contener diluyentes reactivos para regular el comportamiento de flujo. Diluyentes reactivos, en el sentido de la presente invención, son por ejemplo las sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epoxídicos (éteres de glicidilo o ésteres de glicidilo) con estructura alifática o aromática. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos son mono-, di- o triglicidiléteres de monoalcoholes o alquifenoles, C_6 a C_{14} , así como los monoglicidiléteres del aceite de cáscara de anacardos, diglicidiléteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,4 butilenglicol, 1,5 pentanodiol, 1,6 hexanodiol, ciclohexanodimetanol, triglicidiléteres del trimetilopropano, así como los glicidilésteres de ácidos carboxílicos C_6 a C_{24} o de sus mezclas.

Para mejorar el comportamiento de rotura, en particular a temperaturas inferiores a 0 °C, las composiciones de dos componentes según la invención pueden contener uno o varios mejoradores de la resistencia al impacto (en inglés: "agente de endurecimiento"). Los mejoradores de la resistencia al impacto son conocidos por el experto en el sector de los adhesivos epoxídicos. Por ejemplo, pueden seleccionarse entre: Isocianatos o poliuretanos termoplásticos, partículas de caucho, en particular aquellas con estructura de núcleo-coraza, y copolímeros de bloque, en particular 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. Los copolímeros de bloque de este tipo se seleccionan preferentemente de aquellos en los que un primer bloque polimérico se selecciona de un bloque de polibutadieno o poliisopreno y un segundo bloque polimérico se selecciona de un bloque de poliestireno o uno de poli(metacrilato de metilo). Ejemplos especiales de ello son copolímeros de bloque con la estructura de bloques siguiente: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster glicidílico de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-anhídrido de ácido maleico, metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.

"Agentes de endurecimiento" preferentes según la invención son además partículas de caucho con estructura de núcleo-coraza que presentan 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. Partículas de caucho particularmente adecuadas con estructura de núcleo-coraza pueden presentar un núcleo de un homopolímero de dieno, un copolímero de dieno o un elastómero de polisiloxano y/o una coraza de un homopolímero o copolímero de (met)acrilato de metilo.

Por ejemplo, el núcleo de esta partícula de núcleo-coraza puede contener un homopolímero o un copolímero de dieno, que puede seleccionarse a partir de un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o varios monómeros etilénicamente insaturados, como por ejemplo monómeros vinilaromáticos; (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros similares. El polímero o copolímero de la coraza puede contener como monómeros, por ejemplo: (met)acrilatos, tales como en particular el metilmecacrilato, monómeros vinilaromáticos (por ejemplo estireno), cianuro de vinilo (por ejemplo acrilonitrilo), ácidos o anhídridos insaturados (por ejemplo ácido acrílico), (met)acrilamidas y monómeros similares, que producen polímeros con una temperatura vítrea alta adecuada.

El polímero o el copolímero de la coraza puede contener grupos ácido, que mediante la formación de carboxilato metálico pueden reticularse, por ejemplo con formación de sales con cationes metálicos divalentes. Además, el polímero o el copolímero de la coraza puede estar covalentemente reticulado, usándose monómeros que presentan dos o más dobles enlaces por molécula.

Como núcleo pueden usarse otros polímeros de tipo caucho, tales como, por ejemplo, poli(acrilato de butilo) o elastómeros de polisiloxano, tales como, por ejemplo, polidimetilsiloxano, en particular polidimetilsiloxano reticulado.

5 Típicamente, estas partículas de núcleo-coraza están formadas de tal modo que el núcleo representa del 50 al 95 % en peso de la partícula de núcleo-coraza y la coraza del 5 al 50 % en peso de esta partícula.

10 Preferentemente, estas partículas de caucho son relativamente pequeñas. Por ejemplo, el tamaño medio de las partículas (que puede determinarse, por ejemplo, mediante procedimientos de difusión de la luz) se encuentran en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 2 μm , en particular en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 μm . No obstante, también pueden usarse partículas de núcleo-coraza más pequeñas, por ejemplo aquellas cuyo diámetro medio es inferior a aproximadamente 500 nm, en particular inferior a aproximadamente 200 nm. Por ejemplo, el tamaño medio de las partículas se encuentra en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm.

15 La preparación de partículas de núcleo-coraza de este tipo es ya conocido en el estado de la técnica, como por ejemplo se indica en el documento WO 2007/025007, en la página 6, líneas 16 a 21. Fuentes de referencias comerciales de este tipo de partículas de núcleo-coraza 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 procedimientos de preparación de dichas partículas que se describen en el citado documento en la página 7, párrafo 2 hasta la página 8, párrafo 1. Para una información más detallada sobre las partículas de núcleo-coraza adecuadas, nos remitimos también al citado documento WO 2007/025007, que contiene desde la página 8, línea 15 hasta la página 13 línea 15 detallada información sobre las mismas.

20 La misma función que las partículas de caucho con estructura de núcleo-coraza citadas anteriormente pueden asumir partículas inorgánicas que presentan una cubierta de polímeros orgánicos.

25 En esta forma de realización el material según la invención contiene preferentemente partículas inorgánicas que presentan una cubierta de polímeros orgánicos, seleccionándose los polímeros orgánicos de homo- o copolímeros de ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y estando constituidos al menos en un 30 % en peso por ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico polimerizados.

30 Los ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico son preferentemente ésteres metílicos y/o etílicos, estando presente de modo particularmente preferente al menos una parte del éster como éster metílico. Adicionalmente, los polímeros también pueden contener ácido acrílico y/o ácido metacrílico sin esterificar, lo que puede mejorar la unión de los polímeros orgánicos a la superficie de las partículas inorgánicas. Por lo tanto, en este caso es particularmente preferente que las unidades monoméricas sean de ácido acrílico y/o ácido metacrílico sin esterificar (o casi) en el extremo correspondiente de la cadena polimérica que se une a la superficie de las partículas inorgánicas.

35 A este respecto, es preferente que los polímeros orgánicos estén constituidos en al menos el 80 % en peso por ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico. En particular, pueden estar constituidos por el 90 % en peso, por el 95 % en peso o totalmente por los mismos. Siempre que los polímeros orgánicos contengan otros monómeros distintos a estos ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o ácido acrílico y/o ácido metacrílico sin esterificar, estos se seleccionan preferentemente de comonómeros que presentan grupos epoxi, hidroxilo y/o carboxilo.

40 Los polímeros orgánicos de la cubierta están preferentemente sin reticular o están tan débilmente reticulados que no están reticuladas más del 5 % de las unidades monoméricas de una cadena con unidades monoméricas 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 construida preferentemente de modo que al menos el 80 %, en particular al menos el 90 % y de modo particularmente preferente al menos el 95 % de la cadena polimérica está unido por un extremo a la superficie de la partícula inorgánica.

45 Las partículas inorgánicas presentan, antes de la aplicación de la cubierta de polímeros orgánicos, preferentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 1000, en particular en el intervalo de 5 a 30 nm. Como ya es sabido, el tamaño de las partículas puede determinarse mediante procedimientos de difusión de la luz, así como mediante el microscopio electrónico.

50 La cubierta de polímeros orgánicos presenta una densidad más reducida que la de las propias partículas inorgánicas. Preferentemente, la cubierta de polímeros orgánicos tiene un espesor tal que la relación en peso entre el núcleo inorgánico y la cubierta de polímeros orgánicos se encuentra en el intervalo de 2:1 a 1:5, preferentemente en el intervalo de 3:2 a 1:3. Esto puede regularse mediante la elección de las condiciones de la reacción en el crecimiento de la cubierta de polímeros orgánicos sobre las partículas inorgánicas.

55 En general las partículas inorgánicas pueden seleccionarse a partir de metales, óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos. A este respecto, pueden estar presentes también formas mixtas de óxidos, hidróxidos y

carbonatos, tales como, por ejemplo, carbonatos básicos u óxidos básicos. Si las partículas inorgánicas se seleccionan a partir de metales, entonces se consideran preferentemente hierro, cobalto, níquel o aleaciones que están constituidas al menos en un 50 % en peso por uno de estos metales. Los óxidos, los hidróxidos o las formas mixtas de los mismos se seleccionan preferentemente entre los de silicio, de cerio, de cobalto, de cromo, de níquel, de zinc, de titanio, de hierro, de itrio, de circonio y/o de aluminio. También son posibles formas mixtas de los mismos tales como, por ejemplo, partículas de aluminosilicatos o de vidrios silicatados. Son particularmente preferentes óxidos de cinc, óxidos o hidróxidos de aluminio, así como el SiO₂ o las formas del óxido del silicio, el denominado "ácido silícico" o "*silica* (sílice)" en los países de habla anglosajona. Además, las partículas inorgánicas pueden estar constituidas por carbonatos, tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, o por sulfatos, tales como, por ejemplo, sulfato de bario. Naturalmente, también es posible que las partículas estén presentes unas junto a otras con núcleos inorgánicos de diferente composición.

Para la preparación de partículas inorgánicas que presentan una cubierta de polímeros orgánicos, se puede proceder, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 2004/111136 A1, en el ejemplo del recubrimiento del óxido de cinc con ácidos alquilenetercarboxílicos. Según esta forma de procedimiento, se suspenden las partículas inorgánicas no tratadas en un disolvente no polar o poco polar, se añaden después componentes monoméricos o prepoliméricos de la cubierta, se elimina el disolvente y se inicia la polimerización, por ejemplo por radicales o fotoquímicamente. Además se puede proceder análogamente al procedimiento de preparación descrito en el documento EP 1 469 020 A1, en el que como componente de revestimiento orgánico para las partículas se usan monómeros o prepolímeros del material de cubierta. Además es posible una fabricación de las partículas recubiertas mediante "polimerización por radicales de transferencia atómica", como se ha descrito, por ejemplo, para la polimerización del acrilato de n-butilo 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", J. Polym. Sci., Parte A: Polymer Chemistry, vol. 39, 4294-4301 (2001).

Además, se puede recurrir al procedimiento de preparación tal como se describe en el documento WO 2006/053640. Para la presente invención se seleccionan, a este respecto, núcleos inorgánicos tal como se describe en el documento WO 2006/053640 desde la página 5, línea 24, hasta la página 7, línea 15, con su procedimiento de preparación. El recubrimiento de estos núcleos se realiza 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, líneas 9 a 24), en la que los núcleos inorgánicos se someten a un tratamiento previo antes de la polimerización de la cubierta. Para ello se citan los puntos mencionados:

"En particular, al usar núcleos inorgánicos puede ser también preferente que antes de la polimerización de la cubierta el núcleo se someta a un tratamiento previo que posibilita la fijación de la cubierta. Este puede consistir habitualmente en una funcionalización química de la superficie de las partículas, como es conocido ya para los distintos materiales inorgánicos por la literatura. A este respecto, puede ser particularmente preferente que sobre la superficie se fijen tales funciones químicas que como extremo reactivo de la cadena posibilitan un injerto de los polímeros de la cubierta. Pueden mencionarse a este respecto como ejemplos, en particular, dobles enlaces presentes en los extremos, funciones epoxi, así como grupos policondensables. La funcionalización de las superficies que portan grupos hidroxilo con polímeros es conocida, por ejemplo, por el documento EP-A- 337 144".

Según la invención, el material contiene como componente adicional e) al menos un copolímero de bloque. Este se selecciona preferentemente 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, son adecuados los copolímeros de bloque que se seleccionan entre aquellos en los que un primer bloque polimérico se selecciona entre un bloque de polibutadieno o de poliisopreno y un segundo bloque polimérico se selecciona entre un poliestireno o un poli(metacrilato de metilo).

Por ejemplo, el copolímero de bloque se selecciona a partir de 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 glicidílico del ácido (met)acrílico, etileno-éster del ácido (met)acrílico-anhídrido del ácido maleico, éster del ácido (met)acrílico-acrilato de butilo-éster del ácido (met)acrílico, preferentemente metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.

Los copolímeros de bloque mencionados anteriormente corresponden a aquellos que pueden usarse también en el marco del documento WO 2007/025007 ya citado. Realizaciones específicas de los copolímeros de bloque adecuados 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 a documentos en los que se describe la preparación de dichos copolímeros de bloque.

Anteriormente se ha definido la composición de estos copolímeros de bloques de modo que para cada bloque se indica la unidad monomérica. Esto se entiende de modo que el copolímero de bloque contiene en cada caso bloques polímeros de los monómeros mencionados. A este respecto, pueden sustituirse los bloques poliméricos individuales

hasta el 20 % en moles de los monómeros mencionados por otros co-monómeros. En particular, esto tiene validez para bloques de poli(metacrilato de metilo).

5 Los copolímeros de bloque mencionados aumentan la resistencia al impacto de los materiales endurecidos según la invención, en particular a temperaturas inferiores a 0 °C.

10 Preferentemente, la relación de mezcla se elige de componentes líquidos a una temperatura de como máximo 100 °C a presión normal con respecto a componentes sólidos en estas condiciones de modo que tanto el componente A como también el componente B presenten a una temperatura de como máximo 100 °C, en particular de como
15 máximo 80 °C una viscosidad que haga que sean bombeables, en particular con bombas de desplazamiento positivo tales como bombas de émbolo o de manguera. Esto puede determinarse empíricamente. Esta propiedad facilita la introducción de ambos componentes en el molde y el mezclado de los componentes. Una mezcla de los componentes de este tipo puede verse o bombearse a presión reducida en moldes. En el molde se obtiene después del mezclado de ambos componentes rápidamente una estabilidad de forma mediante la reacción del isocianato con el poliol. El tiempo necesario para ello depende de la temperatura y puede encontrarse, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente una hora. Las composiciones según los ejemplos de realización proporcionan a una temperatura de 80 °C en un periodo de 10 a 20 minutos materiales estables de forma.

20 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material térmicamente expandible y endurecible basado en epóxido, en el que se mezclan entre sí los componentes A y B descritos anteriormente a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C (preferentemente con una relación en peso de 4:1 a 1:4, en particularmente con una relación en peso de 3:1 a 1:3), la mezcla se introduce en un molde y en el molde se deja endurecer previamente a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C dando un material estable de forma
25 preferentemente hasta 40 °C.

30 El mezclado puede realizarse simultáneamente a la introducción en el molde. Por ejemplo, se pueden transportar los dos componentes con bombas a los recipientes de alimentación, mezclarlos en un mezclador estático o en un mezclador dinámico e introducirlos desde el mezclador en el molde. A este respecto, pueden estar previstas varios moldes (por ejemplo en una bandeja), que se llenan uno después de otro o simultáneamente (si están previstos varios mezcladores) con los componentes mezclados. La disposición obtenida de este modo de moldes rellenos en una bandeja puede suministrarse después del endurecimiento previo directamente como forma comercial al consumidor final. La disposición de los moldes puede producirse según un envasado en envase alveolado en continuo desde una bobina y llenarse con los componentes mezclados, lo que posibilita un proceso de producción
35 en continuo.

40 El procedimiento según la invención posibilita una producción en lotes o en continuo sencilla, rápida y de gran volumen de los materiales estables de forma ("piezas de moldeo"). Para ello es suficiente una instalación de bombeo de dos componentes sencilla en lugar de la instalación de moldeo por inyección más cara. El proceso de bombeo se realiza a presión reducida, de modo que puedan usarse moldes de aluminio o plástico que son claramente más económicos que los moldes para moldeo por inyección. Con ello se posibilita una fabricación más económica también de piezas de moldeo más grandes o a gran escala de una espuma estructural. Mediante el cambio del molde o mediante la disposición de distintos moldes en una bandeja pueden producirse materiales estables de forma ("piezas de moldeo") conformados con formas diferentes directamente uno detrás de otro o simultáneamente, sin que sea necesario un cambio de molde costoso como en el moldeo por inyección.
45

50 Además, la presente invención comprende también un material estable de forma a 22 °C que puede obtenerse según el procedimiento mencionado. Preferentemente, el material es estable de forma hasta 40 °C. La expresión "estable de forma" significa en el presente documento que un cuerpo de moldeo a partir de este material no se deforma con la influencia de la fuerza de la gravedad. No obstante, es posible una deformación bajo presión y puede facilitar incluso el uso de las piezas de moldeo en los espacios huecos a los que se desea dar rigidez.

55 La aplicación principal de los cuerpos de moldeo que pueden obtenerse según la invención es la de dar rigidez y reforzar piezas de construcción, en particular elementos estructurales para productos de línea blanca o elementos estructurales para carrocerías en fabricación de automóviles tales como bastidores, puertas, tapas de los maleteros; capós y/o techos. Por lo tanto, la presente invención comprende también un procedimiento para reforzar y/o aislar un elemento estructural, en particular un elemento estructural hueco, caracterizado porque se aplica el material estable de forma descrito anteriormente al componente estructural o se introduce en el elemento estructural hueco y se espuma y se endurece a 120 - 220 °C, preferentemente durante un periodo en el intervalo de 10 a 150 minutos.
60

65 Para este procedimiento se aprovecha el proceso de producción habitual para estructuras huecas alargadas en la fabricación de vehículos, por ejemplo para los marcos que circundan el habitáculo del vehículo. Estas estructuras huecas se producen habitualmente de modo que se fabrican dos semicubiertas moldeadas correspondientes de metal y se unen entre sí estas semicubiertas dando una estructura de marco o una pieza hueca. Dichas estructuras huecas o vigas huecas son, por ejemplo, las columnas A, B o C de una carrocería de automóvil, que portan la

estructura del techo, o también los pilares del techo, apoyapiés, así como piezas para pasos de ruedas o soportes del motor. Como el uso de los denominados “carga de pilar” o “deflectores” en estructuras huecas de este tipo en el estado de la técnica es habitual, el cuerpo de moldeo obtenido según la invención usando un elemento de fijación o una sección de superficie adhesiva en la superficie que se usa más tarde como pared interior del espacio hueco de una semicubierta puede fijarse antes de que este se una con la otra semicubierta para formar una estructura hueca.

A este respecto, el cuerpo de moldeo obtenido según la invención se conforma preferentemente de modo que su sección transversal que se observa perpendicular al eje longitudinal corresponda a la forma de la sección transversal del espacio hueco.

El cuerpo de moldeo está dimensionado, no obstante, de modo que antes del espumado solo tiene contacto con la pared interior de la pieza hueca en uno o en pocos sitios. Con excepción de este sitio, permanecen entre las superficies límite que se encuentran paralelas al eje longitudinal del cuerpo de moldeo y las paredes interiores de la pieza hueca una ranura de admisión de una anchura de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 mm. Esta ranura de admisión garantiza que los diversos líquidos del proceso, con los que se trata la carrocería en fábrica, puedan humectar todas las piezas de la parte interior de las paredes del espacio hueco. La ranura de admisión se cierra solo en caso de expansión térmica del cuerpo de moldeo, con lo que este logra cumplir los objetivos de refuerzo, aislamiento, amortiguación y/o estanqueización del elemento estructural hueco. Los espaciadores en los cuerpos de moldeo pueden garantizar que esta ranura de admisión antes del espumado del cuerpo de moldeo se produzca eficazmente y se mantenga hasta el espumado. Ejemplos de realización (composición en % en peso con respecto a la composición total respectiva de los componentes A y B)

Los componentes A y B se preparan mediante mezclado de las materias primas, se mezclan entre sí a 80 °C y se vierten en los moldes. El endurecimiento previo a 80 °C conduce en un periodo de 15 minutos después del mezclado y posterior enfriamientos a 40 °C dando un material estable de forma, que se espuma y se endurece a 130 °C dando una espuma sólida que cumple las exigencias de una espuma estructural.

Ejemplo 1

| Material | Componente A | Componente B |
|--|--------------|--------------|
| Prepolímero epoxídico 1 (líquido a 22 °C) | 36,0 | 10,13 |
| Dicianodiamida | -- | 4,43 |
| Aducto de resina epoxídica-amina (Adjicure™ PN 50) | -- | 1,5 |
| Prepolímero epoxídico 2, Base: bisfenol-A / epiclorhidrina, sólido a 22 °C | -- | 50,08 |
| Creta (no recubierta) | 5,06 | 0,35 |
| Microesferas huecas expandibles (agente de expansión térmicamente activable) | 4,2 | 2,1 |
| Microesferas huecas de vidrio (carga ligera) | 25,54 | 12,55 |
| Óxido de calcio (agente higroscópico) | 3,0 | 1,5 |
| Polialcohol ramificado con grupos éster y éter (Desmophen™ 1145) | -- | 17,36 |
| (Isómeros y homólogos que contienen) difenilmetano-4,4'-diisocianato) | 26,1 | -- |
| Dilaurato de dibutilestaño | 0,10 | -- |
| Relación de mezcla con respecto al peso: A : B = 1 : 2 | | |

Ejemplo 2

| Material | Componente A | Componente B |
|--|--------------|--------------|
| Prepolímero epoxídico 1 (líquido a 22 °C) | 36,0 | 10,4 |
| Dicianodiamida | -- | 4,43 |
| Aducto de resina epoxídica-amina (Adjicure™ PN 50) | 3,0 | |
| Prepolímero epoxídico 2, Base: bisfenol-A / epiclorhidrina, sólido a 22 °C | -- | 48,74 |
| Creta | 34,83 | 14,66 |
| Microesferas huecas expandibles (agente de expansión térmicamente activable) | 3,6 | 1,8 |
| Microesferas huecas de vidrio (carga ligera) | 9,45 | 13,28 |
| Óxido de calcio (agente higroscópico) | 3,0 | 1,5 |
| Poliétilenpolieterpoliol trifuncional (Desmophen™ 1240 BT) | -- | 5,14 |
| (Isómeros y homólogos que contienen) difenilmetano-4,4'-diisocianato) | 10,12 | -- |
| Dilaurato de dibutilestaño | -- | 0,05 |
| Relación de mezcla con respecto al peso: A : B = 1 : 2 | | |

| | Ejemplo 3 | | Ejemplo 4 | | Ejemplo 5 | | Ejemplo 6 | | Ejemplo 7 | |
|--|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| | Comp A | Comp B | Comp A | Comp B | Comp A | Comp B | Comp A | Comp B | Comp A | Comp B |
| D.E.R. 331® | 28,5 | 35,1 | - | 44,9 | - | 38 | - | 51,9 | - | 51,3 |
| D.E.R. 671® | - | 38 | - | - | - | 10 | - | - | - | - |
| Desmodur® VL R10 | 15 | - | 80 | - | 35 | - | 45 | - | 52 | - |
| 1,4-Butanodiol | - | 5 | - | 2,7 | - | 3 | - | 3,8 | - | 4,4 |
| Óxido de calcio | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Esferas huecas de vidrio 3M VS5500 | 15 | - | - | 10 | - | - | - | - | - | - |
| Omyacarb® 4HD | 35 | - | 15,9 | 30 | 61 | 36,2 | 51 | 31,9 | 44 | 31,9 |
| Expancel® 909 DU80 | 2,4 | 2,4 | - | 2,4 | - | 3 | - | 1,5 | - | 1,5 |
| Dicyanamid | - | 8,6 | - | 5,0 | - | 4,7 | - | 5,8 | - | 5,8 |
| Ajicure® PN50 | - | 1,8 | - | 1 | - | 1 | - | 1 | - | 1 |
| Sal de cinc-amina (acelerador para isocianato) | - | 0,1 | - | 0,1 | - | 0,1 | - | 0,1 | - | 0,1 |
| Colorante | 0,1 | - | 0,1 | - | - | 0,1 | - | 0,1 | - | 0,1 |
| Suma | 100 | 95,0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Relación de mezcla | 1 | 1 | 1 | 10 | 1 | 4 | 1 | 4 | 1 | 4 |
| Proporción de PUR (%) | 10 | - | 9,7 | - | 9 | - | 12 | - | 14 | - |
| Densidad endurecimiento previo | 1,04 | - | 1,06 | - | 1-28 | - | 1,43 | - | 1,32 | - |
| Densidad endurecimiento final | 0,27 | - | 0,35 | - | 0-41 | - | 1,00 | - | 1,00 | - |
| Expansión | 280 % | - | 200 % | - | 215 % | - | 40 % | - | 30 % | - |
| Dureza Shore A | 80 | - | 70 | - | 73 | - | 93 | - | 93 | - |

Ajicure® PN50: aducto de amino en resina epoxídica; endurecedor y acelerador latente para resinas epoxídicas; fabricante: Ajinomoto

D.E.R. 331®: producto de reacción con bisfenol A con epíclorhidrina; líquido a temperatura ambiente; EEW 187g/eq; fabricante Dow

D.E.R. 671®: producto de reacción con bisfenol A con epíclorhidrina; sólido a temperatura ambiente; EEW aproximadamente 500 g/eq; fabricante Dow

REIVINDICACIONES

- 5 1. Premezcla de dos componentes para la preparación de un material térmicamente expandible y endurecible basado en epóxido, que comprende un componente A y un componente B, en la que el componente A contiene al menos un isocianato y el componente B contiene al menos un di- o polioliol y en la que adicionalmente al menos uno de los componentes A o B contiene al menos un prepolímero epoxídico, al menos uno de los componentes A o B contiene un endurecedor térmicamente activable para prepolímeros epoxídicos y al menos uno de los componentes A y B contiene un agente de expansión térmicamente activable.
- 10 2. Premezcla de dos componentes según la reivindicación 1, en la que el componente A contiene al menos un isocianato y el componente B contiene al menos un prepolímero epoxídico y al menos un di- o polioliol
- 15 y en la que adicionalmente al menos uno de los componentes A o B contiene un endurecedor térmicamente activable para prepolímeros epoxídicos y al menos uno de los componentes A o B contiene un agente de expansión térmicamente activable.
- 20 3. Premezcla según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada porque al menos uno de los componentes A o B, preferentemente el componente B, contiene un prepolímero epoxídico líquido a 22 °C.
4. Premezcla según la reivindicación 3, caracterizada porque al menos uno de los componentes A y B, preferentemente el componente B, contiene adicionalmente un prepolímero epoxídico sólido o semisólido a 22 °C.
- 25 5. Premezcla según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque al menos uno de los componentes A o B contiene adicionalmente un acelerador del endurecimiento para prepolímeros epoxídicos.
6. Premezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque al menos uno de los componentes A y B contiene adicionalmente un catalizador del endurecimiento para isocianatos.
- 30 7. Premezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el componente A, con respecto al componente A total, contiene del 5 al 100 % en peso, preferentemente del 8 al 85 % en peso de isocianato.
8. Premezcla según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque para la composición del componente A tienen validez una o ambas de las condiciones siguientes:
- 35 - La proporción en peso del prepolímero epoxídico, con respecto al componente A total, es del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 45 % en peso;
- La proporción en peso del isocianato, con respecto al componente A total, es del 5 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 85 % en peso.
- 40 9. Premezcla según la reivindicación 7 y/o 8, caracterizada porque el componente A contiene adicionalmente uno o varios de los componentes siguientes, preferentemente todos, con respecto al componente A total:
- 45 i) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso de agente de expansión térmicamente activable,
- ii) del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de cargas ligeras,
- iii) del 0,5 al 6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de agente higroscópico tal como, por ejemplo, óxido de calcio,
- iv) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso de acelerador del endurecimiento para epóxidos,
- 50 v) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de agente de endurecimiento.
10. Premezcla según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque para la composición del componente B tienen validez una o ambas de las condiciones siguientes:
- 55 - La proporción en peso del prepolímero epoxídico, con respecto al componente B total, es del 35 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 65 % en peso;
- La proporción en peso del di- o polioliol, con respecto al componente B total, es del 2,5 al 35 % en peso, preferentemente del 4 al 25 % en peso;
- 60 11. Premezcla según la reivindicación 10, caracterizada porque el componente B contiene adicionalmente uno o varios de los componentes siguientes, preferentemente todos, con respecto al componente B total:
- i) del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso de agente de expansión térmicamente activable,
- ii) del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de cargas ligeras,

- iii) del 0,5 al 6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de agente higroscópico tal como, por ejemplo, óxido de calcio,
- iv) del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso de endurecedor térmicamente activable para epóxido,
- 5 v) del 0,005 al 0,5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,1 % en peso de acelerador del endurecimiento para isocianatos tal como se ha descrito anteriormente, en particular dilaurato de dibutilestano,
- vi) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso de acelerador del endurecimiento para epóxidos, y
- vii) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de agente de endurecimiento.
- 10 12. Premezcla según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque tanto para el componente A como también para el componente B la relación de mezcla de componentes líquidos a una temperatura de como máximo 100 °C a presión normal con respecto a componentes sólidos en estas condiciones se elige de modo que tanto el componente A como también el componente B presente a una temperatura de como máximo 100 °C una
- 15 viscosidad tal que este sea bombeable.
13. Procedimiento de preparación de un material térmicamente expandible y endurecible basado en epóxido, caracterizado porque los componentes A y B según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 se mezclan entre sí a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C, se introduce la mezcla en un molde y se deja endurecer en el molde a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C dando un material estable de forma hasta los 40 °C.
- 20 14. Material estable de forma a 22 °C que puede obtenerse según la reivindicación 13.
15. Procedimiento para reforzar y/o aislar un elemento estructural, caracterizado porque se aplica al elemento estructural o se introduce en el elemento estructural un material según la reivindicación 14 y se espuma y endurece a una temperatura en el intervalo de 120 - 220 °C.
- 25 16. Vehículo o elemento estructural metálico que se ha hecho rígido o se ha reforzado con al menos un cuerpo de moldeo que se ha obtenido según la reivindicación 13.

30