

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 396**

51 Int. Cl.:

B29C 31/00 (2006.01)

C08J 9/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2003 PCT/US2003/039456**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2004 WO04062869**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2003 E 03815199 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 1590145**

54 Título: **Espuma estructural de dos componentes con alta expansión**

30 Prioridad:

03.01.2003 US 336594

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

12.04.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

FERGUSON, GREGORY, A.;

AGARWAL, RAJAT, K. y

KOSHY, VETTITHARA, C.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 663 396 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espuma estructural de dos componentes con alta expansión

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una espuma estructural de dos componentes con alta expansión que se expande hasta aproximadamente dos veces su volumen a la vez que mantiene una buena estructura celular. La espuma de la presente invención está basada en resinas epoxi. Cada componente del sistema de espuma exhibe estabilidad durante el almacenamiento, por ejemplo, sin separación de fases, y aún reacciona cuando se combina para proporcionar un material curado que tiene una resistencia a la compresión y un módulo de compresión excepcionalmente buenos. El sistema de expansión presente en la espuma produce una espuma que tiene un aspecto uniforme y que carece esencialmente de los grandes huecos que se encuentran con frecuencia en composiciones termoendurecibles de dos partes convencionales, incluso cuando se emplea una masa relativamente grande.

Antecedentes de la invención

En muchas nuevas aplicaciones comerciales para reducción del peso, se requiere llenar los miembros estructurales huecos con espuma estructural como alternativa al refuerzo de metal. El uso de espumas estructurales permite a los diseñadores reducir el peso de miembros estructurales mientras mantienen su tenacidad y resistencia estructural. Métodos de refuerzo de miembros estructurales huecos que usan sistemas de dos partes basados en resinas epoxi son conocidos en el estado de la técnica, tal como lo ilustra la patente de Estados Unidos n.º 4 995 545.

Esta referencia divulga un sistema de dos partes basado en resinas epoxi, en el que la primera parte es una mezcla de una resina termoendurecible y microesferas expandibles, preferentemente que contiene también una carga tal como microesferas de vidrio huecas en una cantidad eficaz para proporcionar una consistencia pastosa. La segunda parte incluye un agente de curado, que es eficaz para reticular y curar la resina termoendurecible presente en la primera parte cuando se combinan las dos partes. Adicionalmente, la segunda parte contiene una carga, tal como microesferas de vidrio huecas. Tras el mezclado, se produce una reacción exotérmica, haciendo que las microesferas expandibles aumenten de tamaño y, por tanto produciendo la espumación de la composición.

La patente de Estados Unidos n.º 4 995 545 sugiere que agentes de curado adecuados para la segunda parte del sistema son poliaminas primarias, poliaminas secundarias, y poliamidas (incluyendo amidoaminas alifáticas). Un problema que se ha planteado con los sistemas de dos partes descritos en la patente de Estados Unidos n.º 4 995 545 es que, aunque la segunda parte tiene buena estabilidad química a temperatura ambiente, los agentes de curado tienden a una separación de fases del material de carga de microesferas de vidrio huecas.

En particular, cuando el material se almacena en un tambor de 208,2 l (55 galones), la fase de microesferas de vidrio huecas se separa para formar una capa superior dura sobre una capa inferior líquida que contiene los agentes de curado. Adicionalmente, la fase de agente de curado secundaria se separa cuando se calienta o se le aplica presión, incluso cuando está recién preparada. Los agentes de curado líquidos tienden a gotear, por ejemplo, cuando el agente de curado secundario se calienta, por ejemplo, a aproximadamente 66 °C (150 °F) y se somete a una aplicación de presión de aproximadamente 35 kg/cm² (500 psi). Este problema hace difícil dispensar o manipular el agente de curado secundario mediante bombeo, como sería deseable en una operación de montaje de un vehículo OEM. Por tanto, es deseable desarrollar una segunda parte que exhiba una mejor estabilidad de almacenamiento y de procesado y que sea bombeable a presiones y temperaturas elevadas.

Otro problema con los sistemas de dos partes de la técnica anterior es la tendencia a desarrollar grandes huecos o agujeros en la composición termoendurecible ya que el calor generado por la reacción exotérmica de las dos partes expande las microesferas expandibles. El problema es especialmente acentuado cuando están presentes diluyentes reactivos que tienen puntos de ebullición relativamente bajos en la primera parte del sistema de dos partes y cuando se está usando una masa comparativamente grande de la composición termoendurecible. La no uniformidad de la espuma resultante limita los niveles de resistencia a la compresión y módulo de compresión que se pueden alcanzar con tales sistemas. Puesto que estas propiedades son críticas cuando se va a usar la espuma para reforzar un miembro estructural hueco, es deseable tener un sistema de dos partes que exhiba una espumación más controlada y una estructura celular más uniforme.

Se ha reconocido que la obtención de una espuma de resina epoxi con óptima estructura celular es todo un desafío, ya que hay una serie de parámetros interrelacionados que influyen en el proceso de espumación/curado. Por ejemplo, la reología de la mezcla epoxi/agente de curado durante el crecimiento de la espuma es importante. A medida que la resina epoxi se reticula y se cura, la mezcla se hace cada vez más viscosa. Se cree que es necesario conservar la estructura celular producida por la expansión del agente de expansión. La coalescencia y el colapso de la espuma se producirán si la mezcla no es suficientemente viscosa. Por otro lado, una mezcla que llega a ser extremadamente viscosa y que gelifica o se endurece demasiado rápido puede terminar prematuramente el crecimiento de la espuma, interfiriendo con la expansión completa y la reducción de densidad de la espuma.

Controlar la viscosidad de la espuma no es sencillo, especialmente porque variará con la temperatura de la mezcla, la cual cambia significativamente con frecuencia durante el transcurso del curado/espumación y dentro de la masa de la mezcla de reacción (la temperatura del núcleo, por ejemplo, será con frecuencia mucho mayor que la temperatura en los bordes externos). Otro parámetro del proceso relacionado con la reología de la espuma es la velocidad de curado de la resina epoxi, que depende de la temperatura de procesamiento así como de la resina epoxi seleccionada y del agente de curado. Si el sistema epoxi-agente de curado reacciona rápidamente con una gran exotermia, la velocidad de curado puede ser demasiado rápida como para permitir el crecimiento de la espuma. Asimismo, el calor excesivo procedente de una gran exotermia puede llevar a que se quemé o se carbonice el interior de la espuma. Si la resina epoxi reacciona muy lentamente, la exotermia puede no ser suficiente como para activar por completo al agente de expansión. Otros parámetros del procesamiento que influyen en la calidad de la espuma y la estructura celular incluyen la tensión superficial y la nucleación celular.

El documento US 5 665 785 divulga un proceso para preparar estructuras microcelulares conformadas que tienen esencialmente revestimientos no celulares. Las estructuras conformadas se producen mediante expansión de un sistema de polímeros reactivos líquidos que incorpora microesferas termoplásticas que contienen materiales volátiles en moldes por medio de lo cual, debido a la falta de pegajosidad, las estructuras pueden ser retiradas de los moldes sin necesidad de un agente de liberación.

El documento US 4 995 545 divulga un sistema de dos partes para reforzar miembros estructurales. El sistema de dos partes comprende una resina termoendurecible, una carga, un tipo de microesferas termoexpandibles sin expandir, un agente de curado, un colorante y una segunda carga.

Un problema con las espumas de dos componentes de la técnica anterior es que a medida que se usaban cantidades mayores de agente de expansión para aumentar la expansión de la espuma, la estructura de la espuma se degradaba debido a la descomposición térmica del agente de expansión y la ruptura de la estructura celular de la espuma expandida. Los inventores han descubierto de forma inesperada que una solución a este problema de la técnica anterior es emplear un sistema de expansión que comprende al menos dos agentes de expansión. Uno de los agentes de expansión tiene una temperatura de inicio baja y el otro tiene una temperatura de inicio elevada. Tal sistema de expansión permite unos altos niveles de expansión mientras mantiene una buena estructura celular que proporciona una espuma expandida ligera y de alta resistencia.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un sistema de dos componentes que puede ser curado para proporcionar una espuma estructural de refuerzo. La espuma estructural presenta características de alto volumen específico con distribución celular uniforme. El uso de la espuma permite reducir el peso de los componentes y mejorar su tenacidad y resistencia en comparación con la técnica anterior. La expansión uniforme de la espuma requiere un sistema de expansión que comprenda una combinación única de al menos dos agentes de expansión para obtener un rendimiento máximo.

Un componente (Componente A) comprende una o más resinas epoxi. En una realización preferente, el Componente A comprende al menos una resina epoxi que es un glicidil éter de un fenol polihídrico, un sistema de expansión que comprende al menos dos agentes de expansión termoactivados tales como microesferas expandibles, al menos un diluyente reactivo, al menos un caucho (preferentemente un caucho de nitrilo líquido), microesferas de vidrio huecas, y al menos un agente tixotrópico.

El sistema de curado del Componente B comprende al menos un agente de curado de amina. Los agentes de curado de amina incluyen, si bien no se limitan a las mismas, poliaminas alifáticas y amidoaminas. Preferentemente, el sistema de curado del Componente B comprende al menos una poliamina alifática, al menos una amidoamina, al menos un alcohol, y al menos un aducto de una poliamina y un epóxido. Las microesferas inorgánicas (preferentemente de vidrio) huecas están presentes en uno o en ambos Componentes A y B.

La combinación de los dos componentes inicia una reacción exotérmica de la resina o resinas epoxi y el sistema de curado. El calor que se desprende de la reacción provoca la activación del sistema de expansión y la espumación de la mezcla. El curado y expansión de la espuma procede de un modo extraordinariamente controlado para proporcionar una espuma que tiene una estructura celular uniforme. Se produce un gaseado, quemado o fracturado mínimo en el interior de la espuma, incluso cuando se emplea una masa relativamente grande del sistema de dos componentes. Esto es bastante sorprendente ya que, normalmente, se plantean problemas considerables cuando se intenta el curado y la espumación de una gran cantidad de una resina epoxi debido al gran potencial para desarrollar elevadas temperaturas internas (del núcleo) en comparación con una pequeña cantidad, en la que la disipación del calor generado durante la reacción exotérmica puede tener lugar más fácilmente. Tampoco se esperaba la capacidad para obtener de forma reproducible una espuma de calidad consistente en vista de las dificultades que aparecen generalmente al intentar controlar y ajustar todos los diferentes parámetros de procesamiento conocidos que influyen en la expansión de una resina epoxi durante el curado.

El sistema de expansión único que comprende al menos dos agentes de expansión permite una expansión mayor de la espuma evitando al mismo tiempo la degradación observada en las espumas de la técnica anterior. El sistema de expansión comprende un primer agente de expansión termoactivado de alta temperatura y un segundo agente de expansión termoactivado de baja temperatura. El agente de expansión de alta temperatura presenta propiedades térmicas elevadas y una temperatura de inicio elevada. El agente de expansión de baja temperatura presenta propiedades térmicas más bajas y una temperatura de inicio más baja con relación al primer agente de expansión. El agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 150 °C, y el agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 75 °C a 105 °C.

En una realización de la invención, los agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura del sistema de expansión están presentes conjuntamente en un componente del sistema de dos componentes. Preferentemente, los agentes de expansión del sistema de expansión están ambos presentes en el Componente A. Como alternativa, los agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura pueden estar presentes en componentes separados del sistema de dos componentes. Por ejemplo, el agente o agentes de alta temperatura pueden estar presentes en el Componente A y el agente o agentes de baja temperatura pueden estar presentes en el Componente B. Asimismo, cada uno de los Componentes A y B del sistema de dos componentes puede contener una fracción del agente de expansión de alta temperatura o del agente de expansión de baja temperatura de modo que, cuando se combinan, el sistema de dos componentes incluya el sistema de expansión que comprende ambos agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura.

Aunque no pretenden quedar ligados a esta teoría, los presentes inventores creen que el agente de expansión de alta temperatura proporciona la expansión de la espuma del núcleo en el que las temperaturas son más altas debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de curado. El agente de expansión de baja temperatura proporciona la expansión de la espuma del perímetro en el que las temperaturas son relativamente más bajas que las del núcleo. Los inventores han descubierto de forma inesperada que la combinación única de los agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura proporcionan una espuma expandible que se expande tanto en el núcleo como en el perímetro y tiene un alto grado de expansión, por ejemplo, de aproximadamente un 100 por cien. La buena estructura celular de la espuma resultante confiere a la espuma una alta resistencia a la vez que reduce también el peso de la espuma.

Cuando están curadas, las espumas proporcionadas por la presente invención pueden tener resistencias a la compresión en el intervalo de aproximadamente 5 MPa a aproximadamente 30 MPa (de aproximadamente 725 a 4400 psi) y un módulo en el intervalo de aproximadamente 400 MPa a aproximadamente 1400 MPa (de aproximadamente 58 000 a aproximadamente 200 000 psi). Las espumas pueden tener también una resistencia a la compresión notablemente elevada, por ejemplo, de aproximadamente 10 MPa (aproximadamente 1500 psi) a 80 °C (175 °F). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esto puede ser atribuible al carácter altamente reticulado y a la temperatura de transición vítrea relativamente alta resultante del componente orgánico de la espuma. El sistema de dos componentes de la presente invención es muy adecuado para reforzar piezas que están expuestas a temperaturas elevadas tales como, por ejemplo, miembros estructurales que están situados cerca del sistema de escape de un vehículo.

Descripción detallada de la invención

La espuma de dos componentes de la presente invención comprende un Componente A y un Componente B. El componente A comprende una o más resinas epoxi. El Componente B de la presente invención comprende un sistema de curado conocido en la técnica para su uso en espumas expandibles de dos componentes basadas en resinas epoxi. En particular, el sistema de curado del Componente B comprende al menos un agente de curado de amina. En una realización preferente de la presente invención, el sistema de curado contiene al menos una poliamina alifática, al menos una amidoamina, al menos un alcohol; y al menos un aducto de una poliamina y un epóxido. Esta realización preferente del Componente B para su uso con la presente invención se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6 451 876.

El sistema de expansión de la invención comprende al menos dos agentes de expansión termoactivados. El sistema de expansión puede contener al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura y al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura a fin de obtener una espuma estructural de refuerzo que tiene una estructura celular uniforme que carece sustancialmente de grandes huecos o agujeros y que tiene una resistencia a la compresión y un módulo de compresión mejorados. El al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 150 °C, y en el que el al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 75 °C a 105 °C.

El uso de un sistema de expansión es crítico para obtener las composiciones termoendurecibles expandibles o espumables de la presente invención. Tal como se ha indicado anteriormente, el sistema de expansión comprende al menos dos agentes de expansión - al menos un agente de expansión de alta temperatura y al menos un agente de expansión de baja temperatura. Los agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura son ambos

termoactivados (es decir, agentes de expansión latentes) de modo que el componente que contiene dicho agente de expansión es estable a temperaturas de almacenamiento normales. Cuando los agentes de expansión se calientan a su temperatura de inicio, comienzan a expandirse.

5 En una realización de la invención, los agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura del sistema de expansión están presentes conjuntamente en un componente del sistema de dos componentes. Preferentemente, los agentes de expansión del sistema de expansión están ambos presentes en el Componente A. Como alternativa, los agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura pueden estar presentes en componentes separados del sistema de dos componentes. Por ejemplo, el agente o agentes de alta temperatura pueden estar
10 presentes en el Componente A y el agente o agentes de baja temperatura pueden estar presentes en el Componente B. Asimismo, cada uno de los Componentes A y B del sistema de dos componentes puede contener una fracción del agente de expansión de alta temperatura o del agente de expansión de baja temperatura de modo que, cuando se combinen, el sistema de dos componentes incluya el sistema de expansión que comprende ambos
15 agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura. La selección de un agente de expansión particular que estará presente en un componente particular del sistema de dos componentes se debe basar en la compatibilidad del agente de expansión particular con el sistema de expansión particular.

De acuerdo con la invención, el agente de expansión de alta temperatura tiene una temperatura de inicio, o de partida, relativamente elevada en el intervalo de 110 °C a 150 °C, y una temperatura máxima (cuando el agente de expansión está en forma de microesferas expandibles) en el intervalo de 165 °C a 210 °C. Preferentemente, el agente de expansión de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 130 °C, y una temperatura máxima en el intervalo de 180 °C a 195 °C. Preferentemente para espumas estructurales de refuerzo, el al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 125 °C. El agente de expansión de baja temperatura tiene una temperatura de inicio, o de partida,
20 relativamente baja en el intervalo de 75 °C a 105 °C, y una temperatura máxima (cuando el agente de expansión está en forma de microesferas expandibles) en el intervalo de 115 °C a 150 °C. Preferentemente, el agente de expansión de baja temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 90 °C a 100 °C, y una temperatura máxima en el intervalo de 135 °C a 150 °C. La temperatura de inicio es aquella temperatura a la cual el agente de expansión comienza a expandirse. La temperatura máxima es aquella temperatura a la cual la cubierta termoplástica del agente de expansión comienza a romperse químicamente o físicamente.
25
30

Una característica importante de la presente invención es que el sistema de expansión comprende una cantidad adecuada de ambos agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura. Durante la reacción de curado exotérmica, la temperatura interna de la espuma puede ser superior a 170 °C. Esta temperatura interna de la espuma es superior normalmente a la temperatura máxima del agente de expansión termoactivado de baja temperatura.
35

Los inventores han descubierto que usando grandes cantidades del agente de expansión termoactivado de baja temperatura, tal como microesferas expandibles, da como resultado grandes huecos en la espuma expandida. Se cree que estos huecos son causados por la ruptura térmica de las microesferas expandibles de baja temperatura. Para evitar este problema, se podrían usar microesferas expandibles de alta temperatura, sin embargo, los inventores han descubierto también que es necesaria una cierta cantidad del agente de expansión termoactivado de baja temperatura para una expansión uniforme de la espuma. Sin el agente de expansión termoactivado de baja temperatura, la expansión solo se produce en el centro de la espuma, no en los bordes.
40
45

De acuerdo con esto, es preferente en la presente invención que el sistema de expansión comprenda una proporción en peso en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 7:1 del agente de expansión de alta temperatura con respecto al agente de expansión de baja temperatura, respectivamente. Más preferentemente, la proporción en peso del agente de expansión de alta temperatura con respecto al de baja temperatura está en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 6:1. Lo más preferente es que la proporción en peso sea de 2,5:1.
50

Tras mezclar los Componentes A y B, la composición termoendurecible resultante se espuma o se expande como resultado de la activación de los agentes de expansión en el sistema de expansión por el calor generado en la reacción de reticulación exotérmica del sistema de curado y la resina epoxi. Al expandirse de este modo, la composición termoendurecible llena la cavidad en la que está dispuesta. Se obtiene una buena adhesión a las superficies interiores de la cavidad, ya que la composición termoendurecible que se expande es capaz de ocupar huecos e irregularidades de dichas superficies. El alto grado de contacto con las superficies de la cavidad sirve para potenciar las propiedades físicas finales de la cavidad de refuerzo resultante. Al mismo tiempo, sin embargo, se minimiza el aumento de peso debido a la densidad relativamente baja de la espuma termoendurecida.
55
60

Preferentemente, se emplean microesferas de resinas termoplásticas expandibles (que pueden comprender, por ejemplo, agentes de expansión física volátiles tales como hidrocarburos o halocarbonos encapsulados en cubiertas termoplásticas) en el sistema de expansión para hacer espumable la composición termoendurecible. Las cubiertas termoplásticas pueden estar compuestas de resinas de tipo acrílico tales como poli(metacrilato de metilo), poliestireno modificado con acrílico, poli(cloruro de vinilideno) y copolímeros de estireno/MMA. Las microesferas de
65

resinas termoplásticas expandibles adecuadas para la invención tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm . Las microesferas expandibles particularmente preferentes están disponibles, por ejemplo, en Akzo Nobel AB con la marca registrada EXPANCEL. Una microesfera expandible EXPANCEL consiste en una cubierta termoplástica que encapsula un hidrocarburo volátil.

5 Tal como se ha indicado anteriormente, la selección de un agente de expansión particular que estará presente en un componente particular del sistema de dos componentes se debe basar en la compatibilidad del agente de expansión particular con el sistema de expansión particular. La necesidad de cierta compatibilidad de los agentes de expansión particulares con el Componente A o el Componente B se puede ver en una realización preferente de la invención en la que el sistema de expansión comprende microesferas expandibles EXPANCEL. Normalmente, las microesferas expandibles EXPANCEL son ácidas, sin embargo, una realización preferente del Componente B es básica. Por tanto, cualquier agente de expansión que se vaya a incorporar en este Componente B necesita ser compatible con un medio básico. El EXPANCEL 053 DU, similar al EXPANCEL 551 DU, es básico y podría estar con el Componente B en esta realización preferente.

15 Las microesferas expandibles se incorporan en el Componente A, el Componente B o en ambos Componentes A y B en su estado sin expandir. Cuando una microesfera expandible se calienta, la cubierta termoplástica de la microesfera expandible se reblandece y, al mismo tiempo, aumenta la presión del hidrocarburo encapsulado. Esto hace que la cubierta se estire y se expanda en gran parte del mismo modo que un globo. Cuando se elimina el calor, la cubierta se endurece y la microesfera mantiene su nueva forma expandida.

20 En general, la temperatura máxima que una microesfera expandible puede soportar se determina mediante la combinación de la ruptura de la cubierta y la presión del gas. Sin embargo, en cierto momento la química de la microesfera entra en juego, descomponiéndose a temperaturas muy altas. La cubierta se colapsará debido a que la resistencia de la pared llega a ser demasiado débil para contener el gas. En ese momento, incluso un agujerito provocará la ruptura de la cubierta. En la presente invención, las microesferas expandibles de alta temperatura tienen también una temperatura máxima mayor en comparación con las microesferas expandibles de baja temperatura.

25 La temperatura de inicio y la temperatura máxima de las microesferas expandibles se determinan usando el método siguiente. Se dispone una pequeña cantidad de microesferas expandibles en un vaso de muestras de un analizador mecánico dinámico (DMA), que es un pequeño vaso de acero. Hay un brazo con un pistón de acero en su extremo que baja hacia la copa de muestras hasta que casi toca la muestra de microesferas expandibles. El diámetro del pistón es ligeramente menor que el de la copa de muestras, de modo que el pistón cabe justo dentro de la copa de muestras. Se aplica una fuerza ligera al pistón, de modo que este no se mueva libremente. La fuerza de las microesferas que se expanden y empujan al pistón hará que este se mueva hacia arriba. Las puertas del horno se deslizan hasta situarse alrededor del vaso de muestras/pistón. El horno se calienta haciendo que las microesferas se expandan y finalmente se rompan. Un gráfico DMA representa la Delta L en el eje de la izquierda, la temperatura a la derecha, y los segundos a lo largo de la parte inferior. La forma de la curva de expansión se parece a una curva de campana. La T_{partida} (temperatura de inicio) de las microesferas expandibles es la temperatura a la que la Delta L comienza a crecer verticalmente. La distancia que recorre el pistón hacia arriba desde su posición original es la expansión (Delta L) de la microesfera. La $T_{\text{máxima}}$ (temperatura máxima) de la muestra se identifica en el punto en el que, tras la expansión, la Delta L comienza a descender. Esta caída de la Delta L es causada por el colapso de las microesferas. Como alternativa, se puede usar un analizador mecánico térmico (TMA) en el método anterior con modificaciones según sea necesario que serían conocidas por los expertos en la técnica.

30 Las microesferas expandibles de alta temperatura preferentes son aquellas que tienen una temperatura de inicio en el intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C y una temperatura máxima en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 195 °C. Tales microesferas expandibles de alta temperatura están disponibles, por ejemplo, en Akzo Nobel AB como EXPANCEL 091 DU. Estas microesferas expandibles de alta temperatura preferentes tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 10 a 45 μm .

35 Las microesferas expandibles de baja temperatura preferentes son aquellas que tienen una temperatura de inicio en el intervalo de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 100 °C y una temperatura máxima en el intervalo de aproximadamente 135 °C a aproximadamente 150 °C. Tales microesferas expandibles de baja temperatura están disponibles, por ejemplo, en Akzo Nobel AB como EXPANCEL 551 DU. Estas microesferas expandibles de baja temperatura preferentes tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 10 a 24 μm .

40 La cantidad y el tipo de microesferas expandibles usadas en el sistema de expansión se pueden variar fácilmente a fin de obtener el grado de expansión deseado (normalmente de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 150 %; en realizaciones preferentes, de aproximadamente un 75 % a aproximadamente un 125 %).

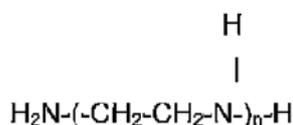
45 Se pueden usar agentes de expansión químicos junto con, o en sustitución de, uno o ambos tipos de microesferas expandibles de alta temperatura y de baja temperatura descritos anteriormente en el sistema de expansión si los agentes de expansión químicos tienen características similares de temperatura de inicio a las de las microesferas

expandibles. Se puede emplear cualquiera de los agentes de expansión químicos conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, azodicarbonamida y sulfonil hidrazidas.

5 El sistema de curado del Componente B comprende al menos un agente de curado de amina. Los agentes de curado de amina incluyen, si bien no se limitan a las mismas, poliaminas alifáticas y amidoaminas. En una realización preferente, el sistema de curado del Componente B comprende al menos una poliamina alifática, al menos una amidoamina, al menos un alcohol, y al menos un aducto de una poliamina y un epóxido.

10 La poliamina alifática para su uso en el sistema de curado incluye la clase de sustancias orgánicas que contienen dos o más átomos de nitrógeno y que tienen naturaleza alifática. Preferentemente, están presentes en la poliamina alifática al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios. Las poliaminas alifáticas son bien conocidas en la técnica de los agentes de curado de resinas epoxi y se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 2 575 558 y en Hull et al., "Epoxy Curing Agents", págs. 277-299.

15 Las poliaminas de polialquileno son una clase preferente de poliaminas alifáticas, siendo especialmente preferentes las poliaminas de polietileno. En una realización de la invención, la poliamina alifática se corresponde con la estructura genérica:



20 en la que n es preferentemente 1-6. Ejemplos específicos de tales poliaminas alifáticas incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, y tetraetilenpentamina.

25 El agente de curado de amina puede comprender al menos una amidoamina. Amidoaminas adecuadas incluyen la clase de sustancias orgánicas obtenibles mediante reacción de uno o más ácidos grasos monobásicos con poliaminas alifáticas. El uso de ácidos grasos de *tall oil* es especialmente preferente. Las poliaminas alifáticas preferentes para su reacción con ácidos grasos monobásicos incluyen las poliaminas de polialquileno descritas previamente. Tal como se usa en el presente documento, el término "amidoamina" incluye no solo las amidoaminas sencillas formadas inicialmente en la reacción con los ácidos grasos, sino también los productos que contienen imidazolina obtenibles mediante reacción posterior de las amidoaminas sencillas hasta efectuar el cierre del anillo.

30 Las amidoaminas son bien conocidas en la técnica y se describen en la referencia Hull et al., anteriormente mencionada. Las amidoamidas adecuadas también están disponibles en fuentes comerciales e incluyen los productos vendidos por Shell Chemicals con las denominaciones: EPI-CURE 3010, EPI-CURE 3015, EPI-CURE 3025, EPICURE 3030, EPI-CURE 3046, EPI-CURE 3055 (una amidoamina especialmente preferente), EPI-CURE 3060, EPI-CURE 3061, EPI-CURE 3070, EPI-CURE 3072, y EPI-CURE 3090.

35 Alcoholes adecuados para el sistema de curado incluyen la clase de sustancias orgánicas que contienen uno o más grupos -OH, preferentemente al menos dos grupos -OH. Aunque se pueden usar alcoholes alifáticos, se prefieren generalmente alcoholes aromáticos, por ejemplo, fenoles. Los fenoles polihídricos, es decir, fenoles que tienen dos o más grupos hidroxilo unidos a anillos aromáticos son especialmente preferentes para su uso en la presente invención.

40 El bisfenol A es un ejemplo de un fenol polihídrico particularmente preferente. Otros fenoles polihídricos ilustrativos incluyen, si bien no se limitan a los mismos, bisfenol F, condensados fenol-formaldehído y cresol-formaldehído (novolacas), bisfenol AS, catecol y resorcinol. El alcohol se puede suministrar al sistema de curado en forma de una mezcla con una poliamina alifática. Por ejemplo, se puede usar EPI-CURE 3271, un agente de curado que es una mezcla de dietilentriamina y bisfenol A (disponible en Shell Chemicals).

45 El sistema de curado del Componente B puede incluir uno o más aductos poliamina/epóxido. Tales aductos se forman mediante reacción de un compuesto que tiene dos o más grupos amino primarios y/o secundarios y un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (preferentemente, no más de un grupo epoxi). La poliamina es preferentemente alifática, más preferentemente una poliamina de polialquileno, lo más preferente una poliamina de polietileno tal como dietilentriamina, trietilentetramina, o tetraetilenpentamina. Preferentemente, se usa un exceso de amina de modo que el aducto contenga cierta proporción de grupos amino primarios y/o secundarios. Epóxidos adecuados incluyen monoepóxidos tales como epóxidos de mono-olefinas C₂-C₂₀ tales como óxido de etileno, óxido de propileno y epóxidos de cadena más larga, monoglicidil éteres, por ejemplo, butil glicidil éter, y ésteres de monoglicidilo. Aductos derivados de ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos C₂-C₂₄ (especialmente

55 ácidos carboxílicos ramificados que contienen al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario, incluyendo ácidos alfa, alfa-dialquil-alcano, y alfa-alkuil-alcano monocarboxílicos C₂-C₂₂ tales como ácido terc-decanoico) dan unos resultados particularmente favorables en la presente invención. Los aductos epóxido/amina se obtienen fácilmente de fuentes comerciales. Por ejemplo, el agente de curado EPICURE 3295, que es una mezcla de trietilentetramina y un aducto de trietilentetramina y CARDURA E10, éster de oxarinilmetilo del ácido terc-decanoico,

60 disponible en Shell Chemicals, se ha encontrado que funciona excepcionalmente bien.

Cualquiera de las resinas termoendurecibles que tenga un promedio de más de un grupo epoxi (preferentemente dos o más) por molécula conocidas o mencionadas en la técnica se puede usar como componente resina epoxi de la presente invención.

5 Las resinas epoxi se describen, por ejemplo, en el capítulo titulado "Resinas epoxi" en la segunda edición de la *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Volumen 6, págs. 322-382 (1986). Resinas epoxi ilustrativas incluyen poliglicidil éteres obtenidos mediante reacción de fenoles polihídricos tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol AD, catecol, resorcinol o alcoholes polihídricos tales como glicerina y polietilenglicol con haloepóxidos tales como epíclorhidrina; ésteres de glicidil éter obtenidos mediante reacción de ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido p-hidroxibenzoico o ácido beta-hidroxinaftoico con epíclorhidrina; ésteres de poliglicidilo obtenidos mediante reacción de ácidos policarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico o ácido tereftálico con epíclorhidrina; resinas fenólicas epoxidadas-novolaca (denominadas a veces poliglicidil éteres de compuestos novolaca fenólicos); poliolefinas epoxidadas; compuestos de aminoalcohol glicilados y compuestos de aminofenol, diepóxidos de hidantoína y resinas epoxi modificadas con uretano. Se pueden usar mezclas de resinas epoxi si se desea; por ejemplo, se pueden usar mezclas de resinas epoxi líquidas (a temperatura ambiente), semisólidas y/o sólidas. Cualquiera de las resinas epoxi disponibles en fuentes comerciales son adecuadas para su uso en la presente invención. Tales resinas epoxi disponibles en el mercado son con frecuencia mezclas obtenidas mediante reacción de fenoles polihídricos con epíclorhidrina; estas mezclas contienen moléculas de resina epoxi que varían de algún modo en su grado de condensación. Preferentemente, la resina epoxi tienen un peso molecular equivalente de epóxido de aproximadamente 150 a 1000. El uso de resinas epoxi basadas en glicidil éteres de bisfenol A es especialmente ventajoso. La resina epoxi contiene preferentemente un promedio de aproximadamente 2 grupos epoxi por molécula y se debe seleccionar de modo que proporcione la combinación deseada de propiedades en la composición termoendurecible y en la resina termoendurecida curada final y el material compuesto preparado a partir de la misma.

25 Se pueden añadir microesferas inorgánicas huecas (denominadas a veces microburbujas o microglobos) al Componente A, al Componente B o a ambos Componentes A y B para reducir la densidad de la resina termoendurecida manteniendo a la vez una resistencia y una tenacidad buenas. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la presencia de microesferas inorgánicas huecas, particularmente a niveles de carga relativamente grandes (por ejemplo, de al menos aproximadamente un 15 % en peso de la composición termoendurecible), puede desempeñar un importante papel en moderar la reacción exotérmica al funcionar como disipador de calor así como en reducir la velocidad de reacción. El aire contenido en las microesferas puede absorber energía fácilmente, regulando de este modo el aumento de temperatura que se produce tras mezclar el Componente A y el Componente B. Las microesferas de vidrio huecas son especialmente preferentes para su uso.

35 Microesferas de vidrio huecas disponibles en el mercado incluyen los materiales comercializados por Minnesota Mining & Manufacturing con la marca registrada SCOTCHLITE, con calidades adecuadas que incluyen aquellas disponibles con las denominaciones B38, C15, K20 y VS 5500. Las microesferas huecas tienen preferentemente diámetros en el intervalo de aproximadamente 5 a 200 μm (preferentemente no superiores a 70 μm).

40 La resistencia a la compresión de las microesferas de vidrio huecas se puede seleccionar de acuerdo con las características deseadas de la resina termoendurecida curada o del material compuesto que contiene dicha resina termoendurecida. Si se ha de procesar o aplicar el sistema de dos partes usando un equipo de bombeo convencional, es beneficioso usar microesferas de vidrio huecas que tengan una resistencia a la compresión de al menos aproximadamente 13,7 MPa (aproximadamente 2000 psi), más preferentemente de al menos aproximadamente 20,5 MPa (aproximadamente 3000 psi) y, lo más preferente, de al menos aproximadamente 27,5 MPa (aproximadamente 4000 psi).

50 Otros tipos de cargas pueden estar opcionalmente presentes en la composición termoendurecible. Se puede usar cualquiera de las cargas orgánicas o inorgánicas convencionales conocidas en la técnica de las resinas termoendurecibles que incluyen, por ejemplo, sílice (incluyendo humo de sílice o sílice pirógena, que puede funcionar también como agente de control reológico o tixotrópico), carbonato de calcio (incluyendo carbonato de calcio revestido y/o precipitado, que puede actuar también como agente de control reológico o tixotrópico, especialmente cuando está en forma de partículas finas), fibras (por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de wollastonita, fibras de carbono, fibras cerámicas, fibras de aramida), óxido de calcio, talco, silicato de aluminio hidratado, feldespato, wollastonita (incluyendo wollastonita de alto aspecto), alúmina, arcillas, arena, metales (por ejemplo, polvo de aluminio), macroesferas y microesferas compuestas de materiales tales como vidrio, cerámicas, resinas termoplásticas, resinas termoendurecidas, y carbono (todas las cuales pueden ser sólidas o huecas, expandidas o expandibles) y similares.

60 En una realización de la invención, los ingredientes de la composición termoendurecible y las proporciones relativas de dichos ingredientes se seleccionan de modo que la composición termoendurecible formada mediante combinación del Componente A y el Componente B sea bombeable. Esto es, tal composición termoendurecible puede ser bombeada en un espacio hueco o cavidad en la que se desea un refuerzo (tal como, por ejemplo, un pilar o una pieza hidroformada de un vehículo que, de otro modo, no es fácilmente obtenible).

65

Las composiciones termoendurecibles de la invención se pueden formular para incluir uno o más componentes adicionales que incluyen, por ejemplo, colorantes, agentes tixotrópicos (agentes de control reológico), agentes de endurecimiento o flexibilizantes, cauchos y estabilizadores. Si la viscosidad de la composición termoendurecible es demasiado baja debido, por ejemplo, a la presencia de componentes líquidos tales como resinas epoxi de bajo peso molecular o diluyentes reactivos, se pueden añadir agentes tixotrópicos tales como sílice pirógena (especialmente sílice pirógena hidrófoba), carbonato de calcio revestido, arcillas, bentonitas, y similares. El tipo o tipos y la cantidad o cantidades del agente o agentes tixotrópicos empleados se seleccionan, en determinadas realizaciones de la invención, de modo que el Componente A, el Componente B, y/o la composición termoendurecible obtenida mediante el mezclado de los Componentes A y B fluya a temperatura ambiente solo cuando está sometida a alta cizalla. Es particularmente deseable que las composiciones termoendurecibles obtenidas mediante el mezclado de los Componentes A y B no fluya en ausencia de alta cizalla, ya que esto permitirá que la composición no curada esté fácilmente retenida en la localización deseada de una cavidad antes de finalizar el curado. Esto es ventajoso ya que evita la necesidad de contener la composición no curada dentro de una bolsa u otro dispositivo para prevenir que salga de la cavidad. En términos generales, será preferente que cada uno de los componentes tenga una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 150 Pa.s (150 000 centipoises) a aproximadamente 400 Pa.s (400 000 centipoises) a temperatura ambiente.

Otros componentes opcionales incluyen diluyentes (reactivos o no reactivos) tales como glicidil éteres, ésteres de glicidilo, acrílicos, disolventes y plastificantes, agentes de endurecimiento o flexibilizantes (por ejemplo, diepóxidos alifáticos, poliaminoamidas, polímeros de polisulfuro líquidos), agentes humectantes, promotores de la adhesión, agentes de acoplamiento, agentes anti-corrosión, tensioactivos, agentes nucleantes, odorizantes (por ejemplo, aceite de pino), colorantes (por ejemplo, colorantes y pigmentos tales como negro de carbón), estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores UV). Diluyentes reactivos especialmente preferentes incluyen glicidil éteres de fenoles monohidroxílicos tales como cresol y p-terc-butilfenol (siendo preferente este último glicidil éter debido a su baja volatilidad). Es particularmente ventajoso incluir uno o más cauchos en la composición termoendurecible, ya que tales aditivos endurecerán la resina termoendurecida y reducirán la tendencia de la resina termoendurecida a agrietarse bajo un esfuerzo. Tal como se usa en el presente documento, el término "cauchos" incluye tanto cauchos como elastómeros. Cauchos adecuados incluyen cauchos termoplásticos así como termoendurecibles (reactivos). Tipos ilustrativos de caucho incluyen cauchos de estireno-butadieno (SBR), cauchos de nitrilo-butadieno, cauchos de butilo, poliisopreno, caucho natural, polibutadieno, cauchos de clorobutilo (neopreno), polímeros de isobutileno, elastómeros de alfa-olefinas, elastómeros de etilenpropileno, polietilenos clorosulfonados y cauchos etileno-propileno-dieno (EPDM). Los copolímeros de bloques termoplásticos son una clase particularmente preferente de cauchos para su uso en la presente invención. Tales materiales contienen uno o más segmentos básicos ("A") unidos covalentemente a uno o más segmentos elastoméricos o blandos ("B"). Los segmentos A pueden ser poliestireno, poli(alfa-metilestireno), polietileno, poliuretano, polisulfona, poliéster y policarbonato. Los segmentos B pueden ser polibutadieno, poliisopreno, poli(etilen-co-butileno), polidimetilsiloxano y poliéter. Los copolímeros de bloques pueden tener estructura lineal, ramificada, radial o de estrella y pueden corresponder, por ejemplo, a la estructura general A-B-A, (A-B)-, y así sucesivamente. Los copolímeros de bloques 515, SEBS y SBS son ejemplos de tipos específicos de tales materiales.

Los cauchos de nitrilo tales como copolímeros de butadieno-acrilonitrilo son un tipo especialmente preferente de modificador de caucho cuando la composición termoendurecible es expandible. Tales cauchos son preferentemente líquidos y pueden estar opcionalmente funcionalizados con grupos carboxi, grupos amino, u otros grupos capaces de reaccionar con otros ingredientes de la composición termoendurecible. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que tales cauchos pueden contribuir a limitar la velocidad de reacción de la composición termoendurecible y a controlar la expansión, produciendo de este modo una estructura celular más uniforme y mejores propiedades físicas que las observadas en ausencia de tales cauchos. La estabilidad de almacenamiento del Componente B, cuando tal componente contiene microsferas de vidrio huecas además del sistema de curado, mejora también por la presencia de tales cauchos. Esto es, se inhibe generalmente la separación de fases cuando se añaden cauchos de nitrilo líquidos al Componente B. La estabilidad de almacenamiento del Componente B mejora también con la adición de sílice pirógena hidrófoba y/o wollastonita.

Las cantidades relativas de los componentes anteriormente descritos pueden corresponder, en realizaciones particulares de la invención, a los siguientes intervalos.

Componente A

	Preferente	Más preferente
Resina epoxi	de aprox. 40 a aprox. 85 % en peso	de aprox. 55 a aprox. 75 % en peso
Diluyente reactivo	de 0 a aprox. 25 % en peso	de aprox. 1 a aprox. 15 % en peso
Caucho	de 0 a aprox. 20 % en peso	de aprox. 0,1 a aprox. 5 % en peso
Microsferas de vidrio huecas	de 0 a aprox. 50 % en peso	de aprox. 5 a aprox. 30 % en peso
Agente tixotrópico	de 0 a aprox. 15 % en peso	de aprox. 0,5 a aprox. 7 % en peso
Sistema de expansión	de aprox. 1 a aprox. 15 % en peso	de aprox. 3 a aprox. 12 % en peso
Agente de expansión alta temp.	de aprox. 0,5 a aprox. 10 % en peso	de aprox. 2 a aprox. 8 % en peso
Agente de expansión baja temp.	de aprox. 0,5 a aprox. 5 % en peso	de aprox. 1 a aprox. 4 % en peso

Componente B

	Preferente	Más preferente
Sistema de curado	de aprox. 0,5 a aprox. 75 % en peso	de aprox. 10 a aprox. 60 % en peso
Caucho	de 0 a aprox. 50 % en peso	de aprox. 10 a aprox. 30 % en peso
Agente tixotrópico	de 0 a aprox. 20 % en peso	de aprox. 0,5 a aprox. 8 % en peso
Microesferas de vidrio huecas	de 0 a aprox. 60 % en peso	de aprox. 10 a aprox. 50 % en peso

En una realización especialmente preferente de la invención, el Componente A comprende:

Resina epoxi ¹	de aprox. 60 a aprox. 73 % en peso
Diluyente reactivo ²	de aprox. 8 a aprox. 9,9 % en peso
Colorante	de aprox. 0,05 a aprox. 0,2 % en peso
Arcilla	de aprox. 1 a aprox. 1,2 % en peso
Óxido de calcio	de aprox. 1 a aprox. 1,2 % en peso
Sílice pirógena	de aprox. 2,5 a aprox. 3,1 % en peso
Caucho de nitrilo líquido	de aprox. 0,1 a aprox. 5 % en peso
Microesferas expandibles de alta temperatura	de aprox. 2,5 a aprox. 7,5 % en peso
Microesferas expandibles de baja temperatura	de aprox. 1 a aprox. 3 % en peso
Microesferas de vidrio huecas	de aprox. 10 a aprox. 17 % en peso

¹ preferentemente diglicidil éter de bisfenol A, peso equivalente de epoxi de aproximadamente 170 a aproximadamente 220

² preferentemente diglicidil éter de compuesto fenólico monohidroxílico, peso equivalente de epoxi de aproximadamente 150 a aproximadamente 330

5 En una realización especialmente preferente de la invención, el Componente B comprende:

Aducto de Epóxido/Mezcla de Poliaminas alifáticas ¹	de aprox. 8,5 a aprox. 10,5 % en peso
Mezcla Poliamina alifática/fenol polihídrico ²	de aprox. 7 a aprox. 11 % en peso
Amidoamina//Poliamina alifática ³	de aprox. 23 a aprox. 28 % en peso
Caucho de nitrilo líquido	de aprox. 17 a aprox. 23 % en peso
Sílice pirógena	de aprox. 3 a aprox. 5 % en peso
Wollastonita de alto aspecto	de aprox. 0,2 a aprox. 0,5 % en peso
Microesferas de vidrio huecas	de aprox. 28 a aprox. 34 % en peso
Odorizante	de aprox. 0,1 a aprox. 1 % en peso

¹ preferentemente, aducto de trietilentetramina (en exceso) + éster de oxarinilmetilo del ácido terc-decanoico; valor de amina de aproximadamente 870 a aproximadamente 970; peso equivalente de aproximadamente 40 a aproximadamente 50

² preferentemente, dietilentriamina y bisfenol A; valor de amina de aproximadamente 900 a aproximadamente 1100; peso equivalente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40

³ preferentemente, amidoamina basada en ácido graso de *tall oil* y tetraetilenpentamina (en exceso); valor de amina de aproximadamente 440 a aproximadamente 480; peso equivalente de aproximadamente 85 a aproximadamente 90.

10 Usando las composiciones preferentes del Componente A y el Componente B descritas anteriormente en el presente documento, la relación de mezclado preferente del Componente A con respecto al Componente B es de aproximadamente 1,9:1 a aproximadamente 2,7:1 (volumen/volumen).

15 Las proporciones relativas del Componente A y el Componente B se seleccionan preferentemente de modo que la relación de equivalentes de epoxi con respecto a amina sea de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1:0,5, más preferentemente de aproximadamente 0,65:1 a aproximadamente 1:0,65, lo más preferente de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1:0,8. Una de las ventajas importantes de la presente invención es que las propiedades físicas y mecánicas de la resina termoendurecida resultante (por ejemplo, resistencia a la compresión y módulo de compresión) son notablemente insensibles a la relación exacta de epoxi con respecto a amina conseguida cuando se combinan los dos componentes del sistema. Así pues, variaciones menores en las proporciones relativas del Componente A y del Componente B durante el mezclado y el procesamiento no tendrán un impacto significativo sobre el rendimiento del adhesivo estructural de refuerzo así producido.

20

Las composiciones termoendurecibles de la presente invención se puede usar en cualquier aplicación de uso final en la que es necesaria un adhesivo, un sellante o un revestimiento. Sin embargo, las composiciones termoendurecibles son especialmente útiles en la producción de automóviles y otros vehículos para mantener o incrementar la resistencia de miembros estructurales tales como balancines, pilares, barras de apoyo del radiador y similares. Por ejemplo, una composición termoendurecible expandible de acuerdo con la presente invención se puede bombear en una junta hueca de un vehículo tal como un pilar B/junta del techo, pilar D/ junta del umbral, pilar D/junta del techo o pilar/junta del balancín y se puede expandir y curar para proporcionar una espuma ligera (de baja densidad) resistente que se une a las superficies interiores de la junta y aumenta la tenacidad y la rigidez torsional de la junta.

Ejemplos

Para determinar el efecto de la variación de la cantidad de agente de expansión tal como se usa en las espumas de dos componentes de la técnica anterior, las composiciones individuales del Componente A para los Ejemplos siguientes se prepararon combinando la primera parte de una resina epoxi líquida y un diluyente reactivo, mezclando dos minutos a baja velocidad y después cinco minutos a alta cizalla. Seguidamente, cuando sea aplicable, se añaden entonces los materiales siguientes: negro de carbón, arcilla, óxido de calcio pulverizado (cal viva), sílice pirógena y caucho de nitrilo líquido. La mezcla se combina durante cinco minutos a baja velocidad y después 15 minutos a alta cizalla. A continuación, se añaden microesferas de vidrio huecas y los componentes del sistema de expansión y se mezclan durante 5 minutos a baja velocidad y 10 minutos a alta cizalla. Por último, se añade la segunda parte de la resina epoxi líquida y se mezcla 3 minutos a baja velocidad y 5 minutos a alta cizalla. Se aplica un vacío (67,7-74,5 kPa (20-22 pulgadas de Hg)) y se mezcla continuamente a velocidad media durante 20 minutos para dar el Componente A.

El Componente B para su uso en cada uno de los siguientes ejemplos se prepara combinando 78 partes en peso de agente de curado EPICURE 3295 (una mezcla que contiene trietilentetramina y un aducto de trietilentetramina/éster de oxarinilmetilo del ácido terc-decanoico, disponible en Shell Chemicals), 165 partes en peso de caucho de nitrilo líquido NIPOL 1312, 33 partes en peso de wollastonita NYAD G (disponible en Nyco), y 74 partes en peso del agente de curado EPICURE 3271 (una mezcla que contiene dietilentriamina y bisfenol A, disponible en Shell Chemicals), mezclando a baja velocidad hasta que se incorporan y después continuando el mezclado a alta velocidad hasta que las partículas presentes en la mezcla están totalmente dispersadas. A continuación, se añaden 210 partes en peso de agente de curado EPICURE 3055 (una mezcla que contiene amidoamida basada en ácidos grasos de *tall oil* y tetraetilenpentamina, disponible en Shell Chemicals) y 4 partes en peso de aceite de pino (usado para mejorar el olor del producto), se mezclan a baja velocidad 3 minutos, se mezclan a alta velocidad durante 7 minutos, y después se mezclan a vacío (67,7-74,5 kPa (20-22 pulgadas de Hg)) durante 20 minutos. El Componente B resultante tiene la siguiente composición, en porcentajes en peso:

Agente de curado Poliamina alifática + Aducto Poliamina alifática/Éster de glicidilo	9,48
Caucho	20,05
Sílice pirógena	4,01
Wollastonita	0,36
Agente de curado Poliamina alifática + Bisfenol A	8,99
Agente de curado Amidoamina + Poliamina alifática	25,52
Microesferas de vidrio huecas	31,11
Aceite de pino	0,49

El Componente A y el Componente B se pueden almacenar en recipientes separados adecuados, por ejemplo, tambores de 208,2 l (55 galones) o bolsas de 1135,62 l (300 galones). Cada componente exhibe una estabilidad de almacenamiento excepcional, como muy poca o ninguna separación de fases o aumento de la viscosidad. Los componentes se extraen por bombeo de los contenedores de almacenamiento usando un sistema de bombeo de dos partes tal como por ejemplo, el sistema de dispensación SCA 2K suministrado por Schucker. Los componentes se acondicionan a la temperatura deseada previamente seleccionada durante un periodo de tiempo adecuado (por ejemplo, de al menos aproximadamente media hora) antes de mezclarlos. El Componente A y el Componente B se pueden mezclar mediante cualquier método adecuado tal como alimentar cada componente en la proporción deseada por un extremo de la mezcladora estática que tiene un número eficaz de elementos mezcladores. Usando las formulaciones específicas ilustradas anteriormente en el presente documento, por ejemplo, normalmente se combinan aproximadamente 2 partes en volumen de Componente A con aproximadamente 1 parte en peso de Componente B (correspondiente a una proporción en peso del Componente A con respecto al Componente B de aproximadamente 3:1). El mezclado a fondo y completo de los componentes es importante para evitar la formación de regiones no completamente curadas en la resina termoendurecida final. Para controlar el grado de mezclado, puede ser útil incluir un colorante tal como negro de carbón en un componente. El mezclado se considera completo cuando los componentes combinados exhiben una coloración uniforme.

La mezcla del Componente A y el Componente B se introduce a continuación en la cavidad o sección hueca en la que se desea un refuerzo estructural. Esto se puede realizar fácilmente mediante bombeo, por ejemplo. La temperatura de la mezcla cuando se dispensa es normalmente de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 70 °C. En términos generales, se debe emplear un mínimo de aproximadamente 50 g (más preferentemente de al menos aproximadamente 100 g; lo más preferente de al menos aproximadamente 200 g) de la mezcla a fin de asegurar una exotermia de una magnitud suficiente como para espumar y curar la mezcla en un periodo de tiempo adecuadamente corto (a menos, por supuesto, que se suministre calor desde una fuente externa). La mezcla de componentes se cura normalmente hasta un punto en el cual ya no es bombeable de entre aproximadamente 30 hasta aproximadamente 60 minutos tras la combinación de los componentes. Esto dependerá, hasta cierto grado, por supuesto, de la temperatura inicial de los componentes, de las reactividades de los constituyentes de cada componente, y de otros factores. Normalmente, el curado completo o casi completo se consigue en aproximadamente 48 horas. Una ventaja de la presente invención es que no es necesario por lo general aplicar calor externo para lograr o contribuir al curado completo, si bien se puede aplicar calor si se desea.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 1

Para estudiar el efecto del uso único del agente de expansión de baja temperatura en el sistema de expansión, los inventores prepararon los siguientes ejemplos usando el método descrito anteriormente. En este ejemplo, el Componente A se mezcló con el Componente B descrito anteriormente en una proporción de 2:1 (en volumen). La composición del Componente A, en porcentaje en peso se muestra en la TABLA 1 siguiente.

TABLA 1. Composición del Componente A (Solamente agente de expansión de baja temperatura)

	Ejemplo 1.1		Ejemplo 1.2		Ejemplo 1.3		Ejemplo 1.4	
	(g)	(% en peso)						
Resina epoxi ¹	731,00	36,6 %	731,00	%	731,00	36,6 %	731,00	36,6 %
Diluyente reactivo ²	180,80	9,0 %	180,80	9,04 %	180,80	9,0 %	180,80	9,1 %
Colorante ³	2,00	0,1 %	2,00	0,10 %	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %
Arcilla ⁴	22,00	1,1 %	--	--	--	--	--	--
Óxido de calcio	22,00	1,1 %	22,00	1,10 %	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %
Carga de sílice pirógena ⁵	55,80	2,8 %	55,80	2,79 %	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %
Caucho de nitrilo líquido ⁶	24,20	1,2 %	--	--	--	--	--	--
Agente de expansión de alta temperatura ⁷	--	--	--	--	--	--	--	--
Agente de expansión de baja temperatura ⁸	44_20	2,2 %	90,40	4,52 %	132,50	6,6 %	176,50	8,8 %
Microesferas de vidrio huecas ⁹	311,40	15,6 %	311,40	15,57 %	269,30	13,5 %	222,30	11,1 %
Resina epoxi ¹	606,60	30,3 %	606,60	30,33 %	606,60	30,3 %	606,60	30,4 %

1. EPON 828, un diglicidil éter de bisfenol A, disponible en Shell Chemicals.
2. diluyente reactivo PEP 6745, disponible en Peninsula Polymers.
3. negro de carbón MONARCH 120, disponible en Cabot Chemical.
4. arcilla CLAYTON AF, disponible en ECC International.
5. CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Chemical.
6. NIPOL 1312 de Zeon.
7. microesferas expandibles EXPANCEL 091 DU 140, disponibles en Akzo Nobel AB.
8. microesferas expandibles EXPANCEL 551 DU, disponibles en Akzo Nobel AB.
9. microesferas de vidrio huecas SCOTCHLITE VS5500, disponibles en 3M.

Los inventores descubrieron que con altos niveles de carga del sistema de expansión que comprendía solamente el agente de expansión de baja temperatura, las propiedades cohesivas de las espumas expandidas se degradaban.

EJEMPLO COMPARATIVO 2.

5 Para estudiar el efecto del uso único del agente de expansión de alta temperatura en el sistema de expansión, los inventores prepararon los siguientes ejemplos usando el método del Ejemplo 1. El Componente A se mezcló entonces con el Componente B del Ejemplo 1 en una proporción de 2:1 (en volumen). La composición del Componente A usada en estos ejemplos se muestra en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2. Composición del Componente A (Solamente agente de expansión de alta temperatura)

	Ejemplo 2.1		Ejemplo 2.2		Ejemplo 2.3	
	(g)	(% en peso)	(g)	(% en peso)	(g)	(% en peso)
Resina epoxi ¹	731,00	36,6 %	731,00	36,6 %	731,00	36,6 %
Diluyente reactivo ²	180,80	9,0 %	180,80	9,0 %	180,80	9,0 %
Colorante ³	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %
Arcilla ⁴	22,00	1,1 %	--	--	--	--
Óxido de calcio	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %
Carga de sílice pirógena ⁶	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %
Caucho de nitrilo líquido ⁸	24,20	1,2 %	--	--	--	--
Agente de expansión de alta temperatura ⁷	44,20	2,2 %	90,40	4,5 %	176,50	8,8 %
Agente de expansión de baja temperatura ⁸	--	--	--	--	--	--
Microesferas de vidrio huecas ⁹	311,40	15,6 %	319,40	15,6 %	225,30	11,3 %
Resina epoxi ¹	606,60	30,3 %	606,60	30,3 %	606,60	30,3 %

1. EPON 828, un diglicidil éter de bisfenol A, disponible en Shell Chemicals.
 2. diluyente reactivo PEP 6745, disponible en Peninsula Polymers.
 3. negro de carbón MONARCH 120, disponible en Cabot Chemical.
 4. arcilla CLAYTON AF, disponible en ECC International.
 5. CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Chemical.
 6. NIPOL 1312 de Zeon.
 7. microesferas expandibles EXPANCEL 091 DU 140, disponibles en Akzo Nobel AB.
 8. microesferas expandibles EXPANCEL 551 DU, disponibles en Akzo Nobel AB.
 9. microesferas de vidrio huecas SCOTCHLITE VS5500, disponibles en 3M.

10 EJEMPLO 3

15 Para estudiar el efecto del uso único de menores niveles del sistema de expansión para conseguir un 100 por cien de expansión, los inventores prepararon los siguientes ejemplos usando el método del Ejemplo 1. El Componente A se mezcló entonces con el Componente B del Ejemplo 1 en una proporción de 2:1 (en volumen). La composición del Componente A usada en estos ejemplos se muestra en la Tabla 3 siguiente. Se preparó un segundo lote de la composición del ejemplo 3.2 y se ensayó usando un número de lote diferente del Componente B.

TABLA 3. Composición del Componente A (Agente de expansión de alta temperatura y de baja temperatura)

	Ejemplo 3.1		Ejemplo 3.2		Ejemplo 3.3	
	(g)	(% en peso)	(g)	(% en peso)	(g)	(% en peso)
Resina epoxi ¹	731,00	36,6 %	731,00	36,6 %	731,00	36,2 %
Diluyente reactivo ²	180,80	9,0 %	180,80	9,0 %	180,80	9,0 %
Colorante ³	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %
Arcilla ⁴	--	--	--	--	--	--
Óxido de calcio	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %
Carga de sílice pirógena ⁵	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %
Caucho de nitrilo líquido ⁶	--	--	--	--	--	--

ES 2 663 396 T3

	Ejemplo 3.1		Ejemplo 3.2		Ejemplo 3.3	
	(g)	(% en peso)	(g)	(% en peso)	(g)	(% en peso)
Agente de expansión de alta temperatura ⁷	--	--	80,00	4,0 %	60,00	3,0 %
Agente de expansión de baja temperatura ⁸	60,00	3,0 %	20,00	1,0 %	60,00	3,0 %
Microesferas de vidrio huecas ⁹	341,80	17,1 %	301,80	15,1 %	301,80	14,9 %
Resina epoxi ¹	606,60	30,3 %	606,60	30,3 %	606,60	30,0 %

1. EPON 828, un diglicidil éter de bisfenol A, disponible en Shell Chemicals.
 2. diluyente reactivo PEP 6745, disponible en Península Polymers.
 3. negro de carbón MONARCH 120, disponible en Cabot Chemical.
 4. arcilla CLAYTON AF, disponible en ECC International.
 5. CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Chemical.
 6. NIPOL 1312 de Zeon.
 7. microesferas expandibles EXPANCEL 091 DU 140, disponibles en Akzo Nobel AB.
 8. microesferas expandibles EXPANCEL 551 DU, disponibles en Akzo Nobel AB.
 9. microesferas de vidrio huecas SCOTCHLITE VS5500, disponibles en 3M.

EJEMPLO 4

5 Para estudiar el efecto del uso único de diferentes proporciones del agente de expansión de alta temperatura y del agente de expansión de baja temperatura en el sistema de expansión, los inventores prepararon los siguientes ejemplos usando el método del Ejemplo 1. El Componente A se mezcló entonces con el Componente B del Ejemplo 1 en una proporción de 2:1 (en volumen). La composición del Componente A usada en estos ejemplos se muestra a continuación en la Tabla 4.

10 TABLA 4. Composición del Componente A (Agente de expansión de alta temperatura y de baja temperatura)

	Ejemplo 4.1		Ejemplo 4.2		Ejemplo 4.3		Ejemplo 4.4	
	(g)	(% en peso)						
Resina epoxi ¹	731,00	36,6 %	731,00	36,6 %	731,00	36,6 %	731,00	36,6 %
Diluyente reactivo ²	180,80	9,0 %	180,80	9,0 %	180,80	9,0 %	180,80	9,0 %
Colorante ³	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %	2,00	0,1 %
Arcilla ⁴	--	--	--	--	--	--	--	--
Óxido de calcio	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %	22,00	1,1 %
Carga de sílice pirógena ⁵	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %	55,80	2,8 %
Caucho de nitrilo líquido ⁶	--	--	--	--	--	--	--	--
Agente de expansión de alta temperatura ⁷	100,00	5,0 %	120,00	6,0 %	140,00	7,0 %	100,00	5,0 %
Agente de expansión de baja temperatura ⁸	20,00	1,0 %	20,00	1,0 %	20,00	1,0 %	40,00	2,0 %
Microesferas de vidrio huecas ⁹	281,80	14,1 %	261,80	13,1 %	241,80	12,1 %	261,80	13,1 %
Resina epoxi ¹	606,60	30,3 %	606,60	30,3 %	606,60	30,3 %	606,60	30,3 %

1. EPON 828, un diglicidil éter de bisfenol A, disponible en Shell Chemicals.
 2. diluyente reactivo PEP 6745, disponible en Península Polymers.
 3. negro de carbón MONARCH 120, disponible en Cabot Chemical.
 4. arcilla CLAYTON AF, disponible en ECC International.
 5. CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Chemical.
 6. NIPOL 1312 de Zeon.
 7. microesferas expandibles EXPANCEL 091 DU 140, disponibles en Akzo Nobel AB.
 8. microesferas expandibles EXPANCEL 551 DU, disponibles en Akzo Nobel AB.
 9. microesferas de vidrio huecas SCOTCHLITE VS5500, disponibles en 3M.

EJEMPLO 5.

5 Para estudiar el efecto del uso único de una proporción en peso de 4:2 del agente de expansión de alta temperatura con respecto al agente de expansión de baja temperatura en el sistema de expansión, los inventores prepararon el siguiente ejemplo usando el método del Ejemplo 1. El Componente A se mezcló entonces con el Componente B del Ejemplo 1 en una proporción de 2:1 (en volumen). La composición del Componente A usada en este ejemplo se muestra en la Tabla 5 siguiente.

TABLA 5. Composición del Componente A (Agente de expansión de alta temperatura y de baja temperatura)

	Ejemplo 5	
	(g)	(% en peso)
Resina epoxi ¹	731,00	36,6 %
Diluyente reactivo ²	180,80	9,0 %
Colorante ³	2,00	0,1 %
Arcilla ⁴	--	--
Óxido de calcio	22,00	1,1 %
Carga de sílice pirógena ⁵	55,80	2,8 %
Caucho de nitrilo líquido ⁶	--	--
Agente de expansión de alta temperatura ⁷	80,00	4,0 %
Agente de expansión de baja temperatura ⁸	40,00	2,0 %
Microesferas de vidrio huecas ⁹	281,80	14,1 %
Resina epoxi ¹	606,60	30,3 %

1. EPON 828, un diglicidil éter de bisfenol A, disponible en Shell Chemicals.
2. diluyente reactivo PEP 6745, disponible en Peninsula Polymers.
3. negro de carbón MONARCH 120, disponible en Cabot Chemical.
4. arcilla CLAYTON AF, disponible en ECC International.
5. CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Chemical.
6. NIPOL 1312 de Zeon.
7. microesferas expandibles EXPANCEL 091 DU 140, disponibles en Akzo Nobel AB.
8. microesferas expandibles EXPANCEL 551 DU, disponibles en Akzo Nobel AB.
9. microesferas de vidrio huecas SCOTCHLITE VS5500, disponibles en 3M.

10

EJEMPLO 6.

15 Para obtener una espuma con una relación de expansión de aproximadamente un 90 a aproximadamente un 110 por cien, los inventores prepararon los siguientes ejemplos usando el método del Ejemplo 1. El Componente A se mezcló entonces con el Componente B del Ejemplo 1 en una proporción de 2:1 (en volumen). La composición del Componente A usada en este ejemplo se muestra en la Tabla 6 siguiente. Se ensayaron tres lotes de la misma composición para determinar la resistencia a la compresión y el módulo de compresión.

TABLA 6. Composición del Componente A (Agente de expansión de alta temperatura y de baja temperatura)

	Ejemplo 6	
	(g)	(% en peso)
Resina epoxi ¹	5117,0	36,6 %
Diluyente reactivo ²	1265,6	9,0 %
Colorante ³	14,0	0,1 %
Arcilla ⁴	--	--
Óxido de calcio	154,0	1,1 %
Carga de sílice pirógena ⁵	390,6	2,8 %
Caucho de nitrilo líquido ⁶	--	--
Agente de expansión de alta temperatura ⁷	630,0	4,5 %
Agente de expansión de baja temperatura ⁸	252,0	1,8 %
Microesferas de vidrio huecas ⁹	1930,6	13,8 %
Resina epoxi ¹	4246,2	30,3 %

1. EPON 828, un diglicidil éter de bisfenol A, disponible en Shell Chemicals.
 2. diluyente reactivo PEP 6745, disponible en Península Polymers.
 3. negro de carbón MONARCH, disponible en Cabot Chemical.
 4. arcilla CLAYTON AF, disponible en ECC International.
 5. CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Chemical.
 6. NIPOL 1312 de Zeon.
 7. microesferas expandibles EXPANCEL 091 DU 140, disponibles en Akzo Nobel AB.
 8. microesferas expandibles EXPANCEL 551 DU, disponibles en Akzo Nobel AB.
 9. microesferas de vidrio huecas SCOTCHLITE VS5500, disponibles en 3M.

RESULTADOS

5 Las propiedades físicas medidas de los ejemplos anteriores se pueden ver en la Tabla 7 siguiente.

TABLA 7. Propiedades físicas de las espumas ejemplificadas

Ejemplo	SG calc. (curada)	Expansión (%)	Resistencia comp. (MPa)	Módulo (MPa)	SG (cilindro)	Comentarios
1.1	0,509	54,2 %	22,0	1025,0	0,51	buena estructura celular
1.2	0,502	56,2 %	18,0	995,0	0,50	grandes cavidades en la muestra
1.3	0,485	61,8 %	15,7	911,0	0,48	mala estructura celular, grandes cavidades
1.4	0,449	74,8 %	14,8	726,0	0,45	mala estructura celular, grandes cavidades
2.1	0,603	30,2 %	32,8	1441,2	0,60	cohesiva
2.2	0,491	59,9 %	24,3	1074,3	0,49	no cohesiva, sin expansión superficial
2.3	0,388	102,3 %	14,9	701,6	0,39	no cohesiva, sin expansión superficial
3.1	0,450	76,0 %	13,8	804,9	0,45	baja expansión
3.2 (1)	0,450	77,0 %	18,7	871,7	0,45	buena estructura celular, baja expansión

ES 2 663 396 T3

Ejemplo	SG calc. (curada)	Expansión (%)	Resistencia comp. (MPa)	Módulo (MPa)	SG (cilindro)	Comentarios
3.2 (2)	0,482	67,1 %	20,1	965,0	0,48	buena estructura celular, baja expansión
3.3	0,370	118,0 %	7,9	543,2	0,37	buena estructura celular
4.1	0,442	83,2 %	16,7	804,0	0,44	buena estructura celular, baja expansión
4.2	0,422	93,0 %	14,7	710,0	0,42	buena estructura celular, expansión y módulo
4.3	0,375	118,5 %	12,5	603,0	0,37	buena estructura celular y módulo, alta expansión
4.4	0,354	129,7 %	10,2	493,0	0,35	buena estructura celular, bajo módulo
5	0,321	153,0 %	8,6	436,0	0,32	buena estructura celular, bajo módulo
6 (1)	0,382	95,0 %	11,9	615,6	0,38	cohesiva, excelente estructura celular, expansión y módulo
6 (2)	0,379	96,9 %	11,6	602,0	0,38	cohesiva, excelente estructura celular, expansión y módulo
6 (3)	0,372	100,7 %	11,1	576,4	0,37	cohesiva, excelente estructura celular, expansión y módulo

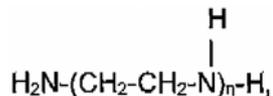
En la Tabla 7 se puede observar que el sistema de expansión de la presente invención proporciona espumas expandidas que pueden obtener aproximadamente un 100 por cien de expansión, son ligeras, y tienen un grado de resistencia razonable.

REIVINDICACIONES

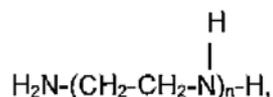
1. Un sistema de dos componentes que puede ser curado para proporcionar un adhesivo estructural de refuerzo, comprendiendo dicho sistema de dos componentes un Componente A y un Componente B, en el que dicho Componente A comprende al menos una resina epoxi y el Componente B comprende un sistema de curado que comprende al menos un agente de curado de amina, y en el que dicho sistema de dos componentes comprende un sistema de expansión que comprende al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura y al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura, en el que el al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 150 °C, y en el que dicho al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 75 °C a 105 °C.
2. El sistema de dos componentes de la reivindicación 1, en el que los agentes de expansión de alta temperatura y baja temperatura están presentes en una proporción en peso en el intervalo de 1:1 a 7:1, preferentemente de 2:1 a 6:1, respectivamente.
3. El sistema de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 130 °C, y en el que dicho al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 90 °C a 100 °C.
4. El sistema de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura máxima en el intervalo de 165 °C a 210 °C, preferentemente de 180 °C a 195 °C, y en el que dicho al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura máxima en el intervalo de 115 °C a 150 °C, preferentemente de 135 °C a 150 °C.
5. El sistema de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura máxima superior a la temperatura interna del adhesivo durante el curado y en el que dicho al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura máxima inferior a la temperatura interna del adhesivo durante el curado.
6. La composición de la reivindicación 1 en la que dicho Componente A comprende de un 0,5 a un 10 % en peso, preferentemente de un 2 a un 8 % en peso, de agente de expansión termoactivado de alta temperatura y de un 0,5 a un 5 % en peso, preferentemente de un 1 a un 4 % en peso, de agente de expansión termoactivado de baja temperatura.
7. El sistema de dos componentes de la reivindicación 1, en el que dichos agentes de expansión termoactivados de alta temperatura y baja temperatura comprenden cada uno microesferas expandibles.
8. El sistema de dos componentes de la reivindicación 1, en el que dicho Componente A comprende al menos una resina epoxi que es un glicidil éter de un fenol polihídrico, y en el que el sistema de curado del Componente B comprende al menos una poliamina alifática, al menos una amidoamina, al menos un alcohol, y al menos un aducto de una poliamina y un epóxido.
9. El sistema de dos componentes de la reivindicación 1 que puede ser expandido y curado para proporcionar una espuma estructural de refuerzo, comprendiendo dicho sistema de dos componentes un Componente A y un Componente B, en el que el dicho Componente A comprende:
- al menos una resina epoxi que es un glicidil éter de un fenol polihídrico;
 - microesferas inorgánicas huecas;
 - un sistema de expansión que comprende al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura y al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura, preferentemente comprendiendo cada uno microesferas expandibles;
 - y en el que dicho Componente B comprende:
 - un sistema de curado que comprende al menos un agente de curado de amina; y
 - microesferas inorgánicas huecas.
10. El sistema de dos componentes de la reivindicación 9, en el que el Componente A comprende al menos una resina epoxi que es un diglicidil éter de bisfenol A.
11. El sistema de dos componentes de la reivindicación 9, en el que el al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 125 °C, y en el que dicho al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 90 °C a 100 °C.

12. El sistema de dos componentes de la reivindicación 9, en el que el sistema de curado del Componente B comprende:

5 al menos una poliamina alifática, preferentemente que se corresponde con la estructura genérica



10 en la que n = 1-6, al menos una amidoamina;
al menos un alcohol; y
al menos un aducto de una poliamina y un epóxido, en el que la poliamina preferentemente se corresponde con la estructura genérica



15 en la que n = 1-6.

13. El sistema de dos componentes de la reivindicación 12, en el que al menos una amidoamina es una amidoamina alifática preparada mediante reacción de una poliamina alifática con un ácido graso.

20 14. El sistema de dos componentes de la reivindicación 12, en el que al menos un alcohol es un alcohol aromático o un fenol polihídrico, preferentemente bisfenol A.

15. El sistema de dos componentes de la reivindicación 12, en el que al menos un aducto es un aducto de un éster de glicidilo de un ácido carboxílico alifático C₂-C₂₄.

25 16. El sistema de dos componentes de la reivindicación 9, en el que el Componente A tiene la siguiente composición:

Resina epoxi	55 a 75 % en peso
Diluyente reactivo	1 a 15 % en peso
Caucho	0,1 a 5 % en peso
Microesferas de vidrio huecas	5 a 30 % en peso
Agente tixotrópico	0,5 a 7 % en peso; y
Sistema de expansión	1 a 15 % en peso

30 y en el que el Componente B tiene la siguiente composición:

Poliamina alifática	1 a 20 % en peso
Amidoamina	10 a 35 % en peso
Alcohol	0,5 a 10 % en peso
Aducto de poliamina y epóxido	0,5 a 10 % en peso
Caucho	10 a 30 % en peso;
Agente tixotrópico	0,5 a 8 % en peso; y
Microesferas de vidrio huecas	10 a 50 % en peso.

35 17. La composición de la reivindicación 9, en la que dicho Componente A comprende de un 0,5 a un 10 % en peso de agente de expansión termoactivado de alta temperatura y de un 0,5 a un 5 % en peso de agente de expansión termoactivado de baja temperatura.

18. La composición de la reivindicación 9, en la que dicho Componente A comprende de un 2 a un 8 % en peso de agente de expansión termoactivado de alta temperatura y de un 1 a un 4 % en peso de agente de expansión termoactivado de baja temperatura.

40 19. Un método para reforzar un sustrato que tiene una superficie, comprendiendo dicho método combinar al menos una resina epoxi, microesferas de vidrio huecas, y un sistema de expansión compuesto por al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura y al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura; y un sistema de curado compuesto por al menos un agente de curado de amina para formar una mezcla, aplicar dicha mezcla a dicha superficie, y curar dicha mezcla, en el que al menos un agente de expansión

termoactivado de alta temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 110 °C a 150 °C, y en el que dicho al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura tiene una temperatura de inicio en el intervalo de 75 °C a 105 °C.

5 20. Un método para reforzar un miembro estructural de la reivindicación 19 que tiene una cavidad, comprendiendo dicho método:

(A) combinar

10 (a) al menos una resina epoxi;
(b) microesferas de vidrio huecas; y
(c) un sistema de expansión que comprende:

15 (i) al menos un agente de expansión termoactivado de alta temperatura; y
(ii) al menos un agente de expansión termoactivado de baja temperatura; y

(d) un sistema de curado compuesto por al menos una agente de curado de amina para formar una mezcla bombeable;

20 (B) introducir dicha mezcla bombeable en dicha cavidad; y
(C) curar y expandir dicha mezcla bombeable para proporcionar una espuma estructural de refuerzo dentro de dicha cavidad.