



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 489**

51 Int. Cl.:
C08L 63/00 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/32 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 7/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **04703364 .2**
96 Fecha de presentación : **20.01.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1590403**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2005**

54 Título: **Composición termoexpandible y termoendurecible con alto grado de expansión.**

30 Prioridad: **22.01.2003 DE 103 02 298**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.12.2008**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **15.06.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **15.06.2011**

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Münz, Xaver y**
Bobb, Larissa

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 309 489 T5

DESCRIPCIÓN

5 Composición termoexpandible y termoendurecible con alto grado de expansión

La invención se refiere a composiciones expandibles y termo-endurecibles (termo-curables) a base de resinas epóxicas que tienen un alto grado de expansión, así como un proceso para endurecer y/o reforzar componentes con estructuras de paredes delgadas, en particular componentes de la carrocería del coche en la construcción de vehículos.

Para muchas áreas de aplicación se requieren componentes de peso ligero para una producción en serie que esté constantemente dentro de tolerancia. Particularmente en la construcción de vehículos, debido al ahorro requerido de peso, se requiere que los componentes sean de peso ligero y hechos de estructuras con paredes delgadas que sin embargo posean suficiente rigidez y fuerza estructural. Un método de lograr alta rigidez y fuerza estructural, a pesar del peso más bajo posible del componente, utiliza partes huecas que se hacen proporcionadamente de chapas delgadas o de paneles plásticos. Las chapas de pared delgada, sin embargo, tienden a deformarse ligeramente. Por lo tanto, desde hace ya algún tiempo se conoce que en el caso de las estructuras con cavidades, éstas se espuman con una espuma estructural, lo cual a su vez impide o minimiza la deformación o la desfiguración, por un lado, y por el otro aumenta la fortaleza y la rigidez de estas piezas. Para piezas planas de la carrocería del coche de los automóviles, tales como puertas, partes del techo, capó de motor o la tapa de la cajuela, también se conoce aumentar la rigidez y fuerza de dichas partes mediante laminados hechos de capas a base de resinas epóxicas o poliuretánicas, expandibles o no expandibles, que se aplican a dichas partes y se pegan firmemente a las mismas.

Usualmente agentes espumados de este tipo para reforzamiento o rigidización son espumas de metal o contienen una resina o aglutinante termoendurecible como una resina epóxica, por ejemplo. Estas composiciones contienen normalmente un propelente, un material de carga y materiales de carga reforzadores como, por ejemplo, microesferas huecas de vidrio. Preferiblemente, tales espumas tienen en estado espumado y curado una densidad de 0,3 hasta 0,7 g/cm³. Estas espumas deben soportar temperaturas de más de 150°C, preferiblemente más de 180°C al menos por un tiempo corto sin daño alguno. Tales composiciones espumables, termocurables contienen normalmente otros componentes tales como agentes de curado, auxiliares de proceso, estabilizantes, colorantes o pigmentos, opcionalmente absorbentes de UV y componentes que refuerzan la adhesividad.

Cuando los componentes estructurales de la carrocería del automóvil se vuelven rígidos con composiciones de resina termoendurecibles (termocurables) expandibles, dichas resinas se curan con mucha frecuencia mientras los cuerpos de los automóviles pasan por las estufas de secado de pintura. Las temperaturas de curado aplicadas en el proceso de pintura son relativamente bajas y la temperatura que actúa sobre el cuerpo del coche puede distribuirse de manera muy irregular, de modo que el cuerpo presente partes más frías durante el paso por el horno de pintura, lo cual previene una expansión completa en el caso de algunas espumas termoexpandibles. Además, el perfil de temperatura dentro de una estufa está distribuido irregularmente (por ejemplo: la temperatura del área de fondo puede ser significativamente más baja que en el área del techo de la estufa). Esto tiene como consecuencia que las partes de espuma termocurables se exponen a temperaturas relativamente bajas de curación en la región baja de la carrocería del coche. Esto significa que las composiciones espumables térmicamente curables para las áreas de aplicación arriba mencionadas también deben exhibir un alto grado de expansión a temperaturas relativamente bajas.

La EP-A-0 798 062 propone componentes de material metálico de espuma, en los cuales el material metálico de espuma está hecho de un polvo metálico y propelente y se forma opcionalmente entre las partes de la placa de metal sólido en una presa a temperaturas altas y a presiones altas. Un proceso de este tipo es adecuado sólo para componentes de gran tamaño que se producen por separado por fuera de la línea de ensamblaje de un vehículo de motor y luego se incorpora al proceso de ensamblaje estándar. La inserción y el espumado de materiales metálicos de espuma no son posibles en las condiciones estándares de proceso de una línea de ensamblaje.

La US-A-4,978,562 describe una barra reforzadora de puerta, específicamente ligera, compuesta de un material compuesto que consiste de un tubo de metal que está parcialmente lleno con un polímero específicamente ligero con estructura celular. Se propone mezclar en una extrusora resinas de curado a base de resinas epóxicas, resinas de ésteres de vinilo, resinas de poliéster insaturado y resinas de poliuretano con los agentes correspondientes de

curado, materiales de carga y agentes formadores de celdas, curar dicha mezcla hasta un núcleo e insertarlo en el tubo metálico de tal manera que el núcleo se fije en el tubo por fuerzas de fricción o mecánicamente. De manera alternativa, el núcleo polimérico puede prepararse de material polimérico líquido o pastoso mediante fundición y embutirse en el tubo. No se divulgan cuerpos moldeados reactivos, curables al calor y térmicamente expandibles.

5

La US-A-4,769,391 describe una pieza de inserción de material compuesto premoldeado para insertarla en un cuerpo hueco estructural. Esta parte de inserción contiene una cantidad de gránulos termoplásticos que están compuestos de una mezcla de resina termoplástica y micro-perlas huecas expandibles, no expandidas, y una matriz de poliestireno expandido que sostiene los gránulos mencionados. La resina termoplástica de los gránulos puede ser un termoplástico, tal como un poliéster termoplástico por ejemplo, o puede ser una resina epóxica curable al calor. Después de insertar la pieza al cuerpo hueco a llenarse, el componente se calienta a una temperatura que provoca una "vaporización" del poliestireno expandido. El término vaporización significa aquí la degradación del poliestireno expandido en una película delgada o en negro de carbón. Al mismo tiempo los gránulos termoplásticos se expanden y se curan en algunos casos mientras que cavidades de mayor o menor tamaño permanecen entre las partículas individuales de gránulos expandidos como una función del grado de expansión de los gránulos.

10

15

De manera análoga US-A-4,861,097 y US-A-4,901,500 describen barras específicamente ligeras de material compuesto a partir de polímeros espumados y estructuras metálicas para el refuerzo de puertas de vehículos. Según estas enseñanzas la parte polimérica del núcleo se forma primero mediante la preparación de un material de refuerzo líquido o pastoso que a continuación se inyecta o se funde en una estructura del tipo canal y luego se cura. Después, dicha parte de núcleo curada se inserta a la estructura metálica hueca. De manera alterna, el núcleo puede pre-moldearse o prefundirse mediante moldeamiento por inyección y luego insertarse a la cavidad.

20

La WO 89/08678 describe un proceso y composiciones para el refuerzo de elementos estructurales en los que el material que refuerza al polímero es un sistema epóxico de dos componentes en el que un componente es un material tipo pasta a base de resinas epóxicas y el segundo componente es una mezcla de materiales de carga, un pigmento y un agente de curado líquido de consistencia pastosa. Inmediatamente antes de cargar el material de refuerzo a la estructura hueca se mezclan los dos componentes, se insertan a la estructura hueca y se curan; opcionalmente la estructura hueca puede pre-calentarse.

25

30

La WO 96/37400 describe una estructura de refuerzo en forma de W la cual contiene un material térmicamente expandible, de tipo resina y antes de curarse se inserta al cuerpo hueco a reforzarse. La matriz polimérica reforzadora consiste preferiblemente de un solo, un sistema de tipo pasta que contiene una resina epóxica, una goma de butadieno-acrilonitrilo, materiales de carga, esferas de vidrio de alta resistencia, un agente de curado como también un acelerador y un propelente a base de un compuesto azo o un compuesto hidrazida.

35

La WO 98/15594 describe productos espumados para aplicaciones en la industria automotriz a base de sistemas epóxicos de dos componentes preferiblemente líquidos, en los que un componente consiste de una resina epóxica líquida y carbonatos o bicarbonatos metálicos y el otro componente consiste de pigmentos, microesferas opcionalmente huecas y ácido fosfórico. Durante la mezcla de dos componentes dichas composiciones curan espumándose. No se divulgan aplicaciones para el reforzamiento o endurecimiento de estructuras huecas.

40

Los materiales poliméricos del estado de la técnica mencionado previamente son o inadecuados para la producción de partes moldeadas pre-formadas que se expanden térmicamente en una etapa más tardía mediante calentamiento y son también curables al calor, o cuando son adecuados para ese propósito tienen normalmente una superficie altamente pegajosa que conduce a la contaminación de las superficies de almacenamiento y, por otra parte, enlaza mugre y polvo. Además, una superficie pegajosa de las dichas piezas moldeadas impide el manejo y en particular el almacenamiento, por ejemplo el apilamiento de varias partes una encima de la otra. Por esta razón, las partes moldeadas del estado de la técnica están provistas con una película protectora que se retira inmediatamente antes de usar. Sin embargo, tales películas protectoras hacen la producción y aplicación de tales piezas moldeadas más caras, además las películas protectoras deben ser desechadas después de retirarlas, lo cual causa costes adicionales.

45

50

Para reducir la adhesividad de la superficie de las piezas moldeadas de este tipo, la WO00/52086 propone hacer cuerpos moldeados curables al calor, térmicamente expandibles a partir de una mezcla que consiste de al menos una resina reactiva sólida, al menos una resina reactiva líquida y al menos una resina reactiva con un efecto flexibilizante, junto con agentes de curado y/o aceleradores o propelentes. Dichos cuerpos moldeados son

55

adecuados para volver rígidos y/o reforzar estructuras metálicas de paredes delgadas y para volver rígidas las construcciones metálicas huecas de peso ligero. En comparación con los cuerpos moldeados conocidos curables al calor, térmicamente expansibles, los cuerpos moldeados se caracterizan de acuerdo con la enseñanza de dicho documento por una estabilidad dimensional mejorada en el estado no curado y por una baja adhesividad superficial.

5 Las propiedades de procesabilidad y estabilidad dimensional se logran mezclando resinas epóxicas con diferentes puntos de fusión. Sin embargo, la adhesividad superficial reducida, por ejemplo, debe lograrse siempre en un rango de temperaturas muy estrechamente reducido, de modo que una formulación que por cierto es libre de adhesividad en invierno, presenta una superficie muy pegajosa en verano. Además, dicho procedimiento requiere el uso de grandes cantidades de resinas y sistemas de curados que son costosos. Particularmente, para la producción económica de tales cuerpos moldeados expandibles mediante el método de moldeamiento por inyección, surgen continuamente dificultades de manejo y fabricación. Esto es indeseable en términos de confiabilidad del proceso de fabricación.

15 US-A-4444818 describe un cuerpo laminado adhesivo, térmicamente curable, que está compuesto de una capa de resina curable al calor en forma de un "prepreg" en el cual se embebe un material reforzante. Dicho documento propone además instalar un material tubular prensado plano a un lado del prepreg, el cual puede asumir su forma tubular original de nuevo al calentar el cuerpo laminado de refuerzo. El prepreg – cuerpo laminado puede estar compuesto de dos capas diferentes de resina, térmicamente curables. Como agente aglutinante para las capas térmicamente curables del prepreg se proponen resinas epóxicas. El cuerpo en forma de tubo o de manguera en este caso debe estar compuesto de polietileno, copolímeros de etileno – acetato de vinilo, polipropileno, poliestireno o PVC o también caucho nitrilo. El método de preparación para cuerpos laminados reforzados de este tipo es engorroso.

25 La EP-A-230666 describe un método para preparar una composición mono-componente, termo-curable, la cual al calentarse forma un sistema de red interpenetrante de uretano – epóxido - silicona (urethan-epoxy-silicon Interpenetrating Network (IPN)) System. Este documento propone que a partir de estas composiciones se preparen cuerpos laminados reforzados con metal ("patches" (parches)) que se adhieren directamente a superficies metálicas que contienen aceite tales como láminas de acero aceitosas. El IPN debe formarse por un compuesto poliepóxico, un agente de curado de poliamina bloqueada y un prepolímero de poliuretano con cadena extendida en la cual algunos grupos isocianato del prepolímero se bloquean con un polisiloxano hidroxifuncional.

35 EP-A-297036 describe un cuerpo laminado que se compone de un soporte, por ejemplo un tejido de fibra de vidrio aglutinado con resina, al cual se aplica una capa de resina curable al calor. Para proteger la superficie de resina pegajosa se suministra una lámina de cobertura de un material que se encoge por la acción del calor. Dicha película debe proveerse con pestañas que se expandan hasta una posición abierta después de un pre-tratamiento térmico, de modo que una parte de la superficie pegajosa se exponga. Por lo tanto ya no es necesario retirar la película protectora antes de la aplicación del laminado. No se dan datos sobre la composición de la capa de resina pegajosa.

40 EP-A-376880 describe una disposición de cuerpo laminado para el endurecimiento de cuerpos planos que comprenden una capa de soporte de un material de resina sintético curable al cual se provee un material de refuerzo conectado al mismo o embebido en él. Además, se provee una capa adhesiva aplicada a la capa de soporte y que se enfrenta al cuerpo a reforzarse, la cual comprende un material de resina sintético curable provisto opcionalmente con materiales de carga y otros aditivos. Para lograr un efecto de refuerzo lo más alto posible sin deformar el cuerpo plano (la lámina), la capa adhesiva debe poseer, después de que la resina sintética se cure, un módulo mayor de elasticidad que el material de resina sintético curado de la capa de soporte, y al mismo tiempo la capa de soporte y la capa adhesiva deben presentar en estado curado al menos aproximadamente el mismo coeficiente de expansión térmica que el cuerpo plano a endurecerse. La capa de soporte debe consistir de un tejido de fibra de vidrio y una mezcla de resinas epóxicas líquidas y resinas epóxicas sólidas junto con agentes de curado; la capa adhesiva debe consistir sustancialmente de resinas curables al calor, sintéticas autoadhesivas, que son así mismo hechos de resinas epóxicas líquidas y sólidas junto con agentes de curado y materiales de carga.

55 De manera similar la EP-A-298024 describe un proceso para endurecer placas y cuerpos moldeados plásticos con la ayuda de un cuerpo endurecedor plano de una o múltiples capas en el cual al menos una capa consiste de una resina sintética curable bajo el efecto del calor. Dicho miembro endurecedor debe someterse primero que todo a un primer tratamiento térmico en el cual al menos una superficie de la carrocería endurecedor se vuelve pegajosa como resultado de dicho primer tratamiento térmico. Después de esto el cuerpo endurecedor debe aplicarse con la superficie pegajosa al elemento que va a endurecerse y después de esto el cuerpo endurecedor se somete a un

segundo tratamiento térmico hasta que las capas de la carrocería endurecedor se curen. Se propone que una capa de la carrocería reforzador se componga de resinas epóxicas curables que contienen opcionalmente tejido de fibra de vidrio. Se propone una segunda capa que se vuelve pegajosa durante el primer tratamiento térmico, un adhesivo de fusión sobre una base epóxica, en ciertos casos sobre una base de poliuretano o de co-poliéster. De manera
5 alterna dicha capa debe consistir de una película que se encoge bajo el efecto del calor, de modo que se expone una capa pegajosa después del encogimiento.

La WO 95/27000 describe una composición curable, inyectable para el refuerzo de placas o paneles delgados, rígidos. La composición se hace de resinas curables al calor, microesferas huecas expandibles y materia reforzador
10 particulado de fibras de vidrio molido, fibras de carbón molido y sus mezclas. Las diversas resinas epóxicas a base de éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo y aminas de glicidilo se proponen como composiciones de resinas curables al calor.

La CA-A-2241073 describe un laminado de endurecimiento reforzador de película para sustratos rígidos de paredes delgadas. De acuerdo con las enseñanzas de dicho documento el polímero se debe curar en un horno de pintura con expansión y al mismo tiempo pegarse íntimamente con la superficie interna del sustrato de base a reforzarse. En este documento no se dan detalles de la composición aglutinante.

Tal como se infiere de los documentos citados arriba, las composiciones aglutinantes esencialmente a base de epóxidos o composiciones a base de poliuretanos se proponen para laminados endurecedores de superficies o de marcos. Aunque normalmente éstas garantizan el grado requerido de endurecimiento, no cumplen con el requisito de una base química que sea aceptable en términos de salud e higiene industrial. Los sistemas poliuretánicos reactivos aún contienen en casi todos los casos residuos de diisocianatos monoméricos. Por estas razones los sitios de trabajo donde se usan tales composiciones deben instalarse con equipos apropiados de succión para poder
20 proteger las personas empleadas en dichos sitios de trabajo frente a la exposición a isocianatos. Con sistemas a base de epóxidos se determina por una parte la estabilidad dimensional por la composición de la mezcla de resina epóxica, en cuyo caso se intenta prevenir o al menos minimizar la fracción de resinas epóxicas líquidas con un peso molecular de menos de 700, puesto que dichos compuestos epóxicos de bajo peso molecular puede activar reacciones alérgicas o sensibilizantes en caso de contacto con la piel. Por otra parte, tales laminados o cuerpos
25 moldeados sin curar con una alta proporción de epóxidos líquidos de bajo peso molecular presentan una buena adhesión a los sustratos a endurecerse pero son menos resistentes a líquidos procesos tales como baños de lavado y limpieza, baños de fosfatización y conversión, y a pintura electroforética. En particular los fluidos de lavado se aplican a alta presión y temperaturas hasta 75°C.

Para obtener una alta resistencia estructural y en particular resistencia a la presión en el caso de cuerpos moldeados con bajo peso específico, muchos de los documentos arriba mencionados proponen el uso de microesferas huecas de vidrio como un material de carga de peso ligero, el cual debe sin embargo asegurar una resistencia suficientemente alta a la presión del material espumado curado. Estas microesferas huecas de vidrio también son un componente principal en la reducción del peso y en alcanzar una alta resistencia a la presión, ya que de esta
35 manera se produce un colapso controlado de la estructura de la espuma durante la prueba de compresión o durante un accidente que involucra una colisión. El uso de microesferas huecas de vidrio tiene sin embargo algunas serias desventajas:

- Son caros y de esta manera aumentan el coste de la espuma estructural puesto que tienen que usarse a escala considerable.

- Sustancias tensioactivas como silanos o titanatos que, como se conocen, se usan para mejorar las propiedades adhesivas de espuma estructural sobre sustratos metálicos, reaccionan con la superficie de las microesferas huecas de vidrio y de allí se reduce el efecto de las últimas en la frontera entre fases con el sustrato. Las propiedades de adhesión de la espuma estructural se empeoran drásticamente de esta manera, en particular después de calor o de la formación de humedad.

- El proceso de elaboración de espumas estructurales se complica por el hecho que las microesferas huecas frágiles de vidrio son sensibles a la presión y a las fuerzas de corte, de modo que las composiciones que contienen microesferas huecas de vidrio pueden bombearse solo a presiones relativamente bajas y pueden extrudirse o procesarse mediante moldeamiento por inyección también solo a presiones relativamente bajas. Esto conduce a largos tiempos de proceso y de aquí a altos costos de producción. Además, la destrucción de algunas microesferas huecas no puede impedirse enteramente, por lo cual la densidad de la espuma estructural aumenta de manera indeseable.

- Los inventores por lo tanto se plantearon el objeto de reemplazar las microesferas huecas de vidrio con materiales de carga "neutrales", en cuyo caso deben obtenerse y mantenerse las propiedades de colisión y de resistencia a la presión de las composiciones espumadas expandidas y curadas térmicamente, y al mismo tiempo debe ser posible el uso eficiente de silanos y titanatos y compuestos similares para optimizar las propiedades de adhesión. De una manera similar a las espumas que contienen las microesferas huecas de vidrio, en la prueba de compresión la conducta deseada de fractura debe distinguirse porque al ejercer carga sobre la espuma estructural ésta no se fracture por fragilidad, sino que se destruya definitivamente la estructura con carga progresiva y pueda mantenerse un nivel de fuerza tan alto como sea posible.
- Así mismo, la WO-A-02/49836 se refiere a espumas estructurales para fortalecer espacios huecos en automóviles. Estas se obtienen por calentamiento de formulaciones térmicamente endurecibles a base de resinas epóxicas que contienen propelentes, productos de adición de trihaluro de boro – amina como agentes de curado, esferas huecas de vidrio y agentes tixotrópicos.
- La EP-A-0 899 300 describe una mezcla a base de resina epóxica que además contiene un polímero de metilacrilato en forma de polvo, un agente de curado térmicamente activo, un agente de espumación térmicamente degradable y una mezcla de sales inorgánicas como material de carga. Esta mezcla también sirve para fortalecer carcasas de los coches.
- La EP-A-0 500 009 se refiere a una formulación de resina epóxica espumable, que contiene una resina epóxica líquida, un agente de curado latente, un agente de espumado, un agente surfactante así como un elastómero del tipo caucho o una resina termoplástica en forma de polvo desprovista de halógenos. Estas formulaciones tienen aplicación para la producción de espumas densas como por ejemplo a usar en automóviles.
- La US-A-5 389 435 describe materiales aglutinantes retardantes de llama que se componen de un laminado que contiene una mezcla vitrificable revestida con un material de carga inorgánico y una resina epóxica, así como un material aglutinante estructural de fibras de grafito y resina epóxica.
- La solución de acuerdo con la invención para el problema debe inferirse de las reivindicaciones de patente.
- Consiste esencialmente en la preparación de composiciones de aglutinantes expandibles, térmicamente curables que contienen
- (a) al menos una resina epóxica líquida,
 - (b) al menos una resina epóxica sólida,
 - (c) al menos un propelente,
 - (d) al menos un agente de curado,
 - (e) al menos un material de carga con contenido de mica, el cual contiene mica moscovita y cuarzo
- y la composición no contiene esferas huecas de vidrio.
- Los cuerpos moldeados termo-expandibles se producen a partir de composiciones de acuerdo con la invención preferiblemente mediante un proceso de moldeamiento por inyección a temperaturas lo más bajas posibles.
- Además, los cuerpos laminados pueden producirse a partir de composiciones de acuerdo con la invención mediante extrusión, métodos de aplicación de rodillo o métodos de inyección.
- Un objeto de la presente invención es de esta manera la preparación de cuerpos moldeados, preferiblemente no pegajosos, para el refuerzo y endurecimiento de componentes metálicos de paredes delgadas, en particular cuerpos metálicos huecos que
- son térmicamente curables
 - tienen un alto grado de expansión térmica,
 - tienen un buen efecto de endurecimiento y/o refuerzo para las estructuras metálicas de paredes delgadas,
 - en el estado curado tienen una alta resistencia a la presión,
 - en el proceso de moldeamiento, particularmente por métodos de moldeamiento por inyección, pueden procesarse a temperaturas bajas, y se aplican preferiblemente sobre un soporte,
 - a temperaturas hasta 50°C después de la inyección son dimensionalmente estables,
 - son transportables sin un empaque engorroso y caro,
 - pueden fabricarse económicamente tanto en términos de costes materiales como de costes de manufactura.

Por lo tanto, la presente invención comprende un proceso para el endurecimiento y/o refuerzo de piezas de la carrocería de un coche, que contiene los siguientes pasos principales de proceso:

5 En una primera etapa, los componentes aglutinantes arriba mencionados se mezclan homogéneamente a temperaturas de menos de 110°C y luego se pasan a la unidad de moldeamiento por inyección. Allí, dicho aglutinante se inyecta a un molde de inyección a temperaturas de 60°C hasta 110°C, preferiblemente a temperaturas de 70°C hasta 90°C, en condiciones termoestáticamente controladas. Opcionalmente, se ubica en dicho molde un soporte de metal o de material termoplástico sobre el cual se asperge el aglutinante expandible. Después de esto
10 tiene lugar el enfriamiento del moldeado a temperaturas de menos de 50°C. Al retirar del molde, la superficie del aglutinante expandible no es pegajoso, de modo que los cuerpos moldeados pueden empacarse sin medidas especiales e incluso en el verano resisten largos viajes a países del sur libres de problemas, sin que se requiera el uso de coches refrigerados.

15 Para la aplicación final la pieza moldeada expandible se aplica al sustrato metálico plano o se inserta a la cavidad a endurecerse, por ejemplo de un cuerpo de coche, y se fija. Durante el proceso de calentamiento a continuación de los hornos de pinturas, como ya se sabe, la carrocería del coche se lleva a un intervalo de temperatura entre desde de 110 °C y 200 °C, el volumen se expande durante este calentamiento a 50 hasta 300% y la matriz de resina de reacción cura hasta obtenerse un duroplástico.

20 Un objeto de la presente invención es también el uso del cuerpo moldeado expandible para el endurecimiento y refuerzo de estructuras huecas metálicas, en particular de partes huecas de la carrocería del coche como los marcos de la carrocería, los soportes de la carrocería, los postes de la carrocería así como las juntas amplias y las brechas entre las partes de carrocería en la construcción de un automóvil.

25 Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición de acuerdo con la invención para preparar laminados de varias capas para endurecer las piezas componentes planas. Estos cuerpos laminados están hechos de al menos una capa expandible endurecible térmicamente de la composición de aglutinante y al menos una capa de un agente de refuerzo. Opcionalmente este laminado puede proveerse después de ensamblarse por una parte
30 con una película protectora, que se retira de nuevo antes de la aplicación al sustrato que va a endurecerse. "Cuerpos planos" o "componentes planos" en el sentido de esta invención incluyen no solo estructuras completamente planas sino también estructuras de vehículo que contienen áreas ligeramente curvadas o dobladas, tal como ocurre en puertas, secciones de techo, tapas de cajuela, capós de motor y componentes similares.

35 La presente invención comprende por lo tanto también un método para endurecer o reforzar componentes planos de metal o plástico que incluye los siguientes pasos esenciales de proceso:

- a) mezclar los componentes de composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13 a temperaturas por debajo de 110°C,
- b) extrudir la composición a temperaturas de 60°C hasta 110°C, preferiblemente 70°C hasta 90°C, opcionalmente en
40 una estructura plana textil o una banda metálica o un soporte,
- c) enfriar el cuerpo laminado formado de esta manera,
- d) aplicar el laminado al sustrato metálico opcionalmente calentando hasta el rango de ablandamiento del laminado;
- e) calentar el sustrato a temperaturas entre 110°C y 200°C, preferiblemente entre 130°C y 180°C, en cuyo caso la matriz de resina de reacción cura sobre el sustrato hasta volverse un duroplástico.

45 A continuación se describirán con mayor detalle los componentes esenciales que son particularmente adecuados para la preparación de los cuerpos moldeados o cuerpos laminados.

50 Como resinas epóxicas son adecuadas una cantidad de poliepóxidos que tienen al menos dos grupos 1,2-epoxi por molécula. El equivalente epoxi de dichos poliepóxidos puede variar entre 150 y 50000, preferiblemente entre 170 y 5000. Básicamente, los poliepóxidos pueden ser compuestos poliepoxídicos saturados, insaturados, cíclicos, acíclicos, alifáticos, alícíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los éteres de poliglicidilo que se producen por reacción de epiclorohidrina o epibromohidrina con un polifenol en presencia de álcali. Los polifenoles adecuados para esto son, por ejemplo, resorcinol, pirocatequina, hidroquinona, bisfenol A (bis-
55 (4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, 1,5-hidroxinaftalina. Otros polifenoles adecuados como base para

los éteres de poliglicidilo son los productos de condensación conocidos de fenol y formaldehído o de acetaldehído del tipo de resinas Novolak.

5 Otros poliepóxidos son ésteres poliglicidilo de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo los productos de reacción de glicidol o epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido tereftálico o ácido dimérico graso.

10 Otros epóxidos se derivan de los productos de epoxidización de compuestos cicloalifáticos olefinicamente insaturados o de aceites y grasas nativas.

Se prefieren de manera muy particular las resinas epóxicas que se derivan de la reacción de bisfenol A o bisfenol F y epiclorhidrina, y se prefieren resinas epóxicas líquidas a base del bisfenol A que tienen un peso molecular suficientemente bajo. Las resinas epóxicas líquidas a temperatura ambiente tiene regularmente un peso equivalente de epóxido de 150 hasta alrededor de 480, se prefiere particularmente un rango de peso equivalente de epóxido entre 182 y 350.

20 Las resinas epóxicas sólidas a temperatura ambiente son así mismo obtenibles de polifenoles y epiclorhidrina, se prefieren particularmente aquellas a base de bisfenol A o bisfenol F con un punto de fusión entre 45°C y 90°C, preferiblemente entre 50°C y 80°C. Estos últimos se distinguen de las resinas epóxicas líquidas esencialmente por su alto peso molecular, por lo cual estos se vuelven sólidos a temperatura ambiente. Las resinas epóxicas sólidas de acuerdo con la invención tienen un peso equivalente de epóxido de ≥ 400 , particularmente preferible un peso equivalente de epóxido de 450 hasta cerca de 900.

25 Como agente flexibilizante pueden usarse resinas epóxicas con un efecto flexibilizante tales como los aductos conocidos de por sí de los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados con carboxilo (CTBN, por sus siglas en el idioma original) y resinas epóxicas líquidas a base de éteres diglicidilo del bisfenol A. Ejemplos concretos son los productos de reacción de Hicar CTBN 1300 X8, 1300 X13 ó 1300 X15 de la empresa B.F. Goodrich con resinas epóxicas líquidas. Además, también pueden usarse los productos de reacción de los polialquilenos - glicoles terminados con amina (Jeffamine) con un exceso de polióxidos líquidos. Productos de reacción de este tipo se divulgan por ejemplo en la WO 93/00381. Básicamente también pueden usarse los productos de reacción de prepolímeros con grupos funcionales mercapto o polímeros líquidos Thiokol con un exceso de poliepóxidos como resinas epóxicas flexibilizantes de acuerdo con la invención. Sin embargo, se prefieren muy particularmente los productos de reacción de ácidos grasos poliméricos, en especial de los ácidos diméricos grasos con epiclorhidrina, glicidol o especialmente éteres diglicidilo del bisfenol A (DGBA). Además, son adecuados los copolímeros del acrilonitrilo con butadieno y/o isopreno y opcionalmente ácido (met)acrílico con un contenido de acrilonitrilo entre 10 y 50 % en peso, preferiblemente entre 20 y 40 % en peso y un contenido de ácido (met)acrílico entre 0,0 y 1 % en peso, preferiblemente entre 0,0 y 0,1 % en peso en calidad de agente de flexibilización. También pueden usarse mezclas de los agentes de flexibilización previamente mencionados.

40 Otro componente esencial de la composición aglutinante de acuerdo con la invención son los diluyentes reactivos. Los diluyentes reactivos son, para los propósitos de esta invención, sustancias de baja viscosidad (éter glicidilo o éster glicidilo) que contienen grupos epoxi y tienen una estructura alifática o aromática. Estos diluyentes reactivos sirven por una parte para la reducción de la viscosidad del sistema aglutinante por encima del punto de ablandamiento, por otra parte controlan el proceso de pre-gelificación en el moldeamiento por inyección. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos a usarse de acuerdo con la invención son los éteres mono-, di- o triglicidilo de monoalcoholes de C₆ hasta C₁₄ o alquilfenoles así como los éteres monoglicidilo del aceite de cáscara de anacardo, éter diglicidilo de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, ciclohexandimetanol, triglicidilo - éter del trimetilolpropano así como los ésteres glicidilo de ácidos carboxílicos de C₆ hasta C₂₄ o sus mezclas.

50 Puesto que los cuerpos moldeados o laminados de acuerdo con la invención se forman de un componente individual y son curables al calor, también contienen un agente de curado latente y/o adicionalmente uno o más acelerantes.

Pueden usarse guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas cíclicas terciarias, aminas aromáticas y/o sus mezclas en calidad de agentes de curado activables térmicamente o latentes para el sistema aglutinante de resina epóxica. Los agentes de curado pueden incorporarse a la reacción de curado estequiométricamente, aunque también pueden ser activos catalíticamente. Ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina,

metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y muy particularmente cianoguanidina (diciandiamida). Como representantes de derivados adecuados de guanamina pueden mencionarse resinas alquiladas de benzoguanamina, resinas de benzoguanamina o metoximetil-etoximetilbenzoguanamina. Para los agentes aglutinantes de un componente que curan al calor es obvio que el criterio de selección es la solubilidad baja de estos materiales a temperatura ambiente en el sistema de resina, de modo que aquí los agentes de curado sólidos finamente molidos tienen la preferencia, en particular es adecuado la diciandiamida. Con esto se garantiza una buena estabilidad de almacenamiento.

Adicionalmente o en lugar de los agentes de curado mencionados previamente pueden usarse ureas sustituidas, catalíticamente activas. Estas son en particular p-clorfenil-N,N-dimetilurea (monurona), 3-fenil-1, 1-dimetilurea (fenurona) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurona). Básicamente también pueden usarse acril- o alquil-aminas terciarias catalíticamente efectivas, como por ejemplo la benzildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina, aunque estos tienen en muchos casos una solubilidad excesivamente alta en el sistema aglutinante, de modo que aquí no se logra una estabilidad de almacenamiento útil del sistema mono-componente. Además, los diversos derivados de imidazol, preferiblemente sólidos, pueden emplearse como acelerantes catalíticamente activos. Pueden mencionarse como representantes 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, benzimidazol así como N-C₁- hasta C₁₂-alquilimidazoles o N-arilimidazoles, derivados de triazina así como compuestos de imidazol/triazina (por ejemplo, C₁₁-Z-azina, empresa Ajinomoto). También pueden usarse combinaciones de agente de curado y acelerante en forma de las llamadas diciandiamidas aceleradas en forma finamente molida. De esta manera la adición separada de acelerantes catalíticamente activos al sistema de curado epoxi se vuelve superflua en algunos casos.

Para sistemas particularmente reactivos, pueden usarse acelerantes de curación finamente molidos en polvo a base de productos de adición de aminas y resinas epóxicas. Estos productos de adición poseen grupos amino terciarios y grupos epoxi. Dichos acelerantes en polvo pueden usarse en combinación con los agentes de curado latentes y/o acelerantes previamente mencionados.

Además, los aglutinantes de acuerdo con la invención pueden contener polvos poliméricos termoplásticos finamente divididos. Dichos polvos poliméricos termoplásticos pueden seleccionarse en principio de un gran número de polvos poliméricos finamente divididos y pueden mencionarse por ejemplo homopolímero de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo, copolímero de etileno acetato de vinilo, homopolímero de cloruro de vinilo (PVC) o copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo y/o (met)acrilatos, homo- o copolímeros de estireno, homo- o copolímeros (met)acrilato de polivinil butiral. Los polímeros termoplásticos particularmente preferidos contienen grupos funcionales tales como grupos carboxilo, grupos de anhídrido de ácido carboxílico o grupos imidazol y tienen una estructura de núcleo/concha, en la cual las conchas de dichos polímeros presentan características de hinchamiento ligero a temperatura ambiente en comparación con los plastificantes o los diluyentes reactivos. En la reacción de pre-gelificación durante el mezclado y/o extrusión, sin embargo, dichos polímeros de núcleo/concha se hinchan muy rápidamente y producen inmediatamente después del enfriamiento del laminado una superficie libre de adhesividad de la capa aglutinante expandible. Tales polímeros de núcleo/concha se describen, por ejemplo, en EP 30 999 A1, EP 30590 A1, DE 2722752 A1 o US 5,290,857. Estos polvos poliméricos deben tener un tamaño de grano promedio por debajo de 1 mm, preferiblemente por debajo de 350 µm y muy particularmente preferible por debajo de 100 µm.

Regularmente los aglutinantes de acuerdo con la invención también contienen materiales de carga conocidos de por sí como, por ejemplo, diversas tizas molidas o precipitadas, negro de carbón, carbonatos de calcio – magnesio, baritas y materiales de carga de silicato del tipo silicato de aluminio – magnesio – calcio, por ejemplo wolastonita, clorita.

La meta según la invención es usar la composición térmicamente expandible, curable al calor, para la producción de estructuras específicamente de peso ligero con una alta resistencia a la presión y cuyas características de adhesión permanecen estables por un largo período incluso con humedad y calor que envejezcan las estructuras curadas. Por lo tanto no contienen, además de los materiales de carga "estándar", cualesquiera cuentas de vidrio huecas como material de carga ligero, sino preferiblemente un así llamado material de carga de 2 componentes de mica moscovita y cuarzo con un bajo contenido de metal pesado. También pueden usarse adicionalmente cuentas plásticas huecas a base de resinas fenólicas, resinas epóxicas o poliésteres, microesferas huecas expandidas con material de pared de copolímeros de (met)acrilato, poliestireno, copolímeros de estireno (met)acrilato y en particular de cloruro de polivinilo, como también copolímeros de vinilideno cloruro con acrílico nitrilo y/o (met)acrilatos, o materiales orgánicos de peso ligero de origen natural como cáscaras de nueces molidas, por ejemplo las cáscaras

de anacardo (marañón), coco o cacahuete, así como también polvo de corcho o polvo de coque. Los materiales de carga particularmente preferidos son los que garantizan en la matriz de laminado curado una resistencia a la presión del laminado que sea al menos tan alta como las que se obtienen con las esferas de vidrio huecas conocidas.

5 En una forma particularmente preferida de realización los materiales de matriz para los laminados, o cuerpos moldeados, curables al calor contienen adicionalmente fibras cortas a base de fibras de aramida, fibras de carbón, fibras metálicas (por ejemplo de aluminio), fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras poliestéricas, siendo dichas fibras preferiblemente fibras de pulpa o fibras discontinuas que tienen una longitud de fibra entre 0,5 y 6 mm y un diámetro de 5 hasta 20 μm . Aquí se prefieren particularmente fibras de poliamida del tipo
10 de fibra de aramida o sino fibras de vidrio.

En teoría, como propelente son adecuados todos los propelentes conocidos como, por ejemplo, los "propelentes químicos" que liberan gases al descomponerse o "propelentes físicos", es decir esferas huecas que se expanden. Ejemplos de los propelentes mencionados primero son azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, di-
15 nitrosopentametilentetramina, 4,4'-oxibis(hidrazida de ácido bencenosulfónico), difenilsulfon-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida. Sin embargo, se prefieren particularmente las microesferas huecas plásticas expandibles a base de copolímeros de cloruro de polivinilideno o copolímeros de acrílo nitrilo/(met)acrilato; estos se consiguen en el comercio bajo el nombre de "Dualite" o "Expancel" de las empresas Pierce & Stevens o Casco Nobel, por ejemplo.

20 Además, las composiciones adhesivas de la invención pueden contener otros agentes auxiliares o aditivos convencionales, tales como por ejemplo plastificantes, diluyentes reactivos, auxiliares reológicos, agentes humectantes, promotores de adhesión, en particular silanos o titanatos organofuncionales, antioxidantes, estabilizantes y/o pigmentos. Las proporciones de los componentes individuales pueden variar dentro de límites
25 relativamente amplios de acuerdo con el perfil de requisitos hechos a los cuerpos moldeados o laminados respecto de sus propiedades de procesamiento, la flexibilidad, el efecto de endurecimiento requerido y el enlace de adhesión con los sustratos.

Los rangos típicos para los componentes esenciales de los aglutinantes son:

a) polvo polimérico termoplástico	0 a 40 % en peso, preferiblemente 0 hasta 15 % en peso
b) resina epóxica líquida	10 hasta 60 % en peso, preferiblemente 30 hasta 40% en peso
c) resina epóxica sólida	2 hasta 60% en peso
d) diluyente reactivo	0 hasta 15 % en peso, preferiblemente 1 hasta 10 % en peso
e) agente de curado y acelerador	1,5 hasta 5 % en peso
f) propelente	0 hasta 3 % en peso
g) material de carga que contiene mica	5 hasta 40 % en peso
h) otros materiales de carga	5 hasta 20 % en peso
i) fibras	0 hasta 30 % en peso
j) pigmentos	0 hasta 1 % en peso

30 en cuyo caso la suma de la totalidad de los componentes da 100 % en peso

Para preparar la composición aglutinante de acuerdo con la invención la resina o las resinas epóxicas, el agente flexibilizante, el diluyente reactivo y opcionalmente el polímero termoplástico se mezclan juntos homogenizándose con los materiales de carga, fibras y pigmentos en una unidad mezcladora convencional tal como una mezcladora planetaria, trituradora o similares. El propelente y el agente de curado y el acelerante se adicionan luego a la mezcla,
35 en cuyo caso la temperatura del material no excede 110°C, aunque preferiblemente la temperatura no excede 60°C hasta 90°C, particularmente durante y después de la adición del propelente y el agente de curado y/o acelerante.

La composición aglutinante preparada de esta manera puede almacenarse temporalmente o introducirse directamente a la unidad alimentadora de una máquina de moldeamiento por inyección para la producción de los cuerpos moldeados. Para la producción del cuerpo moldeado expandible por lo regular se inserta un soporte primero que todo al molde de inyección. Dicho soporte puede consistir de metal, por ejemplo de una placa de acero galvanizada con cinc, aluminio u otros materiales termoplásticos tales como poliamida (PA), polifenilensulfuro (PPS), polifeniléneter (PPE), polifenilensulfona (PPSU) o polifenilenimida (PPI). Opcionalmente estos soportes de

materiales termoplásticos pueden reforzarse también con fibras; se deben distinguir éstos por una baja absorción de agua y una estabilidad dimensional de hasta 180°C.

Después de cerrar el molde, el aglutinante calentado hasta temperaturas entre 60°C y 110°C, preferible mente 70°C hasta 90°C, se inyecta entonces al molde después de lo cual tienen lugar el enfriamiento de la pieza moldeada y el retiro de la pieza moldeada. El aglutinante es de baja viscosidad a las temperaturas mencionadas arriba y pueden por lo tanto transportarse fácilmente mediante bombeamiento y compresión a bajas presiones. Las piezas moldeadas obtenidas después del enfriamiento son dimensionalmente estables y no son pegajosas hasta al menos 50°C y no requieren para almacenamiento ningún empaque producido especialmente que soporten el molde. Las piezas moldeadas pueden transportarse, por lo tanto, en verano a largas distancias hasta el usuario final en países del sur sin el uso de vagones refrigerantes o contenedores refrigerados. Dependiendo de la aplicación donde el usuario final, las piezas moldeadas son entonces, o bien introducidas a la cavidad a endurecerse y reforzarse, o bien opcionalmente las piezas moldeadas se pegan a las partes del vehículo en la etapa inicial de la construcción, de manera que en los siguientes procesos de unión, la cavidad se forma sólo juntando otras partes de la carrocería. Además, las piezas moldeadas de acuerdo con la invención pueden pegarse a piezas planas de acero tales como amplias juntas y/o hendiduras de la carrocería. Por lo regular, las piezas moldeadas se dimensionan de modo que no llenen completamente las cavidades o juntas y fisuras en el molde no expandido, de modo que los otros fluidos de proceso tales como baños de lavado y limpieza, baños de fosfatación y conversión, así como pintura de electrodeposición, puede mojar completamente la superficie metálica del sustrato. Ocasionalmente en las líneas de producción se suministran los llamados "hornos de construcción inicial" con temperaturas de hasta 140° C para la pre-gelificación de adhesivos y sellantes; en este caso las piezas moldeadas de acuerdo con la invención no se expanden aún y se curan en el horno de construcción inicial. Solo en los hornos siguientes para el curado de la pintura de electrodeposición, se efectúa la expansión del cuerpo moldeado en un 50 hasta 100%, a temperaturas entre 110°C y 200°C, preferiblemente entre 140°C y 180°C, y la matriz de resina de reacción del sistema aglutinante cura simultánea para producir un duroplástico, el cual llena luego las cavidades hasta tal punto que puede ejercer su efecto endurecedor y reforzador.

En el estado curado y espumado la matriz del cuerpo moldeado tiene una resistencia a la presión de 6 hasta 30 MPa y un módulo de compresión de 300 hasta 1500 MPa y produce de esta manera un alto grado de refuerzo y endurecimiento a pesar del bajo peso específica.

El uso preferido de los cuerpos moldeados expandibles son endurecimiento y refuerzo de partes de lámina metálica y/o estructuras metálicas huecas, en particular marcos de carrocería de vehículos, soportes de carrocería y los puntales A, B y/o C o cavidades en puertas en la industria automotriz.

Para la producción de los laminados, la composición aglutinante se aplica con la ayuda de una extrusora o calandria a un agente reforzador en forma de una película o una estructura textil plana.

En este caso son adecuadas como películas, las películas de aluminio, las películas de acero, las películas de bronce o películas de cobre, que opcionalmente también pueden ser revestidas con plástico al menos por un lado. También son adecuadas las películas plásticas de poliéster, poliamida, polipropileno o poliimida. Adecuadas como estructuras textiles planas que contienen fibras son telas no tejidas, tejidas o hiladas de fibras de aramida, fibras de carbón, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno, fibras de polipropileno o fibras de poliéster.

Las películas flexibles elásticas producidas de esta manera pueden procesarse además en cuerpos laminados reactivos de endurecimiento o refuerzo mediante otros procesos de moldeamiento tales como perforación o corte. Opcionalmente el lado aglutinante tiene que cubrirse con una película protectora de modo que dichas piezas moldeadas puedan almacenarse o transportarse sin problemas, sin gastos mayores para empaquetar.

La aplicación principal de los cuerpos laminados de acuerdo con la invención es el endurecimiento y el refuerzo de componentes planos, en particular de componentes de carrocería tales como marcos de carrocería, puertas, cubiertas de cajuela, capós de motor y/o partes de techo en la industria automotriz.

En los siguientes ejemplos de realización la invención debe ilustrarse con mayor detalle y la selección de ejemplos no debe representar limitación alguna del alcance del objeto de la invención; son simplemente para representar de una manera individual realizaciones y efectos ventajosos de la invención. Todas las cantidades dadas en los siguientes ejemplos son en partes por peso o porcentajes en peso, a menos que se diga otra cosa.

Ejemplos:

Las composiciones aglutinantes listadas en la siguiente tabla se mezclaron hasta que fueron homogéneas en un mezclador planetario evacuado asegurándose que la temperatura del material no excediera 70°C.

5

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Resina epóxica 1 ¹⁾	38,00			38,00	38,00
Resina epóxica 2 ²⁾		38,00	38,00		
Resina epóxica 3 ³⁾	5,00			5,00	5,00
Resina epóxica 4 ⁴⁾		7,00	7,00		
Resina epóxica modificada 1 ⁵⁾	15,00			15,00	15,00
Resina epóxica modificada 2 ⁶⁾		5,00	5,00		
Microesferas huecas de vidrio ⁷⁾	25,20			26,80	25,20
Diciandiamida	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Acelerante ⁸⁾	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Propelente ⁹⁾	1,20	2,00	2,00	1,60	1,60
Agente tixotrópico ¹⁰⁾	3,00	3,00	3,00	1,00	1,00
Pigmento (pasta de hollín)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Material de carga 1 ¹¹⁾	7,40		5,00	7,40	8,60
Material de carga 2 ¹²⁾		39,80	34,40		
Silano ¹³⁾			0,10		0,10
Titanato ¹⁴⁾			0,30		0,30
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Densidad (g/cm ³) sin curar	0,84	1,65	1,56	0,87	0,87
Densidad (g/cm ³) curado	0,53	0,64	0,59	0,47	0,47
Grado de propulsión (%)	56%	156	163	85%	85%
Resistencia a la presión 23°C (MPa)	32,4	25,6	20,9	24,3	23,7
Fuerza de corte de tensión H0 (MPa)	3,3	3,14	2,67	3,73	3,97
Fuerza de corte de tensión H7 (MPa)	1,9	1,93	2,57	2,19	2,88
Fuerza de corte de tensión H21(MPa)	1,87	1,92	2,43	2,26	2,64

Observaciones:

- 1) Resina epóxica sólida, peso molecular alrededor de 880. Rango de fusión 50 hasta 62°C, equivalente de epóxido 475.
- 2) Resina epóxica sólida, viscosidad de fusión a 150°C alrededor de 675 mPa.s, rango de ablandamiento 75 hasta 85 °C. Equivalente de epóxido alrededor de 510
- 3) Resina epóxica líquida a base de DGBA, equivalente de epóxido 250
- 4) Resina epóxica líquida / semisólida a base de DGBA, equivalente de epóxido 240
- 5) Resina epóxica a base de un aducto de DGBA / ácido graso, equivalente de epóxido alrededor de 550
- 6) Éter de monoglicidilo de un alcohol de C12/C14, equivalente de epóxido 314
- 7) Scotchlite VS 5500, resistencia a la presión cerca de 38 MPa de la empresa 3M
- 8) Acelerante finamente molido(aducto de amino en resina epóxica con grupos epoxi y aminas terciarias)
- 9) Propelente(esferas huecas plásticas "expancel DU 140", empresa Pierce & Stevens)
- 10) a base de fibras de pulpa - poliolefina
- 11) Tiza, precipitado
- 12) material de carga de 2 componentes de mica muscovita y cuarzo
- 13) 3 glicidiloxipropil-trimetoxisilano
- 14) Tetraoctititanato

Para simular el moldeamiento por inyección, cada una de las composiciones fue pre-gelificada por 5 minutos a 110°C, esto corresponde a la pre-gelificación en el molde de inyección de la máquina de moldeamiento por inyección. Después de tal pre-gelificación, los especímenes bajo prueba fueron estables dimensionalmente y tuvieron una superficie no pegajosa. Para determinar el grado de propulsión, la densidad en el estado curado, la resistencia a la presión de la pieza moldeada y la fuerza de corte, las piezas moldeadas se tuvieron en la estufa por 38 minutos a 150°C.

10

Los ejemplos arriba listados 2 y 3 son de acuerdo con la invención, mientras que los ejemplos 1, 4 y 5 son ejemplos comparativos. Aunque los ejemplos de acuerdo con la invención presentan una densidad mayor en el estado no propulsado y no curado, debido a la ausencia de esferas huecas de vidrio, esto es más que compensado por el grado sustancialmente más alto de expansión durante el proceso de curado sin que tenga lugar una reducción significativa en la resistencia a la presión. Con los ejemplos de acuerdo con la invención se logra una resistencia a la presión de las piezas moldeadas espumadas que es comparable con el estado de la técnica. Cuando los silanos y titanatos se adicionan (ejemplo 3), la fuerza de corte de tensión también se mantiene en gran medida tanto después de 7 días (H 7) como también después de 3 semanas (H 21) de envejecimiento por humedad/calor, mientras que en las composiciones de acuerdo con el estado de la técnica, en particular durante un envejecimiento más largo por humedad/calor, se observa una reducción significativa en la fuerza de corte de tensión en comparación con el valor inicial (H 0). Además, las composiciones de acuerdo con la invención presentan una sensibilidad al corte más baja de modo que no deben tomarse medidas complicadas de precaución durante la preparación de las mezclas o durante su transporte en bombas y extrusoras.

REIVINDICACIONES

1. Composición expandible, térmicamente curable, la cual contiene
 - a) al menos una resina epóxica líquida,
 - b) al menos una resina epóxica sólida,
 - c) al menos un propelente,
 - d) al menos un agente de curación,
 - e) al menos un material de carga que contiene mica,
 y la composición no contiene esferas huecas de vidrio.
2. Composición expandible, térmicamente curable según la reivindicación 1, caracterizada porque adicionalmente contiene un agente de flexibilización.
3. Composición expandible, térmicamente curable según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque adicionalmente contiene un diluyente reactivo.
4. Composición expandible, térmicamente curable según la reivindicación 1 hasta 3, caracterizada porque al menos una resina epóxica es un éter glicídilo de un polifenol.
5. Composición expandible, térmicamente curable según la reivindicación 1 hasta 4, caracterizada porque el agente de flexibilización se selecciona de resinas epóxicas modificadas con caucho, resinas epóxicas modificadas con poliuretano, productos de adición de polioxialquilenos terminados en aminas y poliepóxidos, productos de adición de ácido graso dimérico y bisfenol-A – éteres diglicídilo, productos de adición de polioles polietéricos y resinas epóxicas, resinas epóxicas modificadas con polisulfuro o polimercaptano, copolímeros de acrílico nitrilo con butadieno y/o isopreno y opcionalmente ácido (met)acrílico con un contenido de acrílico nitrilo entre 10 y 50 % en peso, preferiblemente entre 20 y 40 % en peso y un contenido de ácido (met)acrílico entre 0,0 y 1 % en peso, preferiblemente entre 0,0 y 0,1 % en peso o mezclas de los agentes de flexibilización mencionados.
6. Composición expandible, térmicamente curable según la reivindicación 1 hasta 5, caracterizada porque el diluyente reactivo se selecciona de éteres monoglicídilo de monoalcoholes de C₆ hasta C₁₄, del aceite de anacardo (marañón), alquilfenoles, éteres di- o triglicídilo de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, ciclohexandimetanol, trimetilolpropano, éster glicídilo de ácidos carboxílicos de C₆ hasta C₂₄ o sus mezclas.
7. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque como agente de curado se usa dicianidamida en una cantidad de hasta 5 % en peso con respecto a la totalidad de la composición y opcionalmente uno o más acelerantes.
8. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque adicionalmente contiene polvo polimérico termoplástico seleccionado de homo- o copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo - etileno, homo- o copolímeros de cloruro de vinilo, homo- o copolímeros de estireno, homo- o copolímeros de (met)acrilato o polivinilbutiral o una mezcla de dos o más de estos polímeros y la cual tiene un tamaño de grano por debajo de 1 mm, preferiblemente por debajo de 350 µm, muy particularmente preferible por debajo de 100 µm.
9. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el material de carga que contiene mica contiene mica muscovita y cuarzo.
10. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque adicionalmente contiene otros materiales de carga seleccionados de fillite (cenizas volantes), esferas huecas plásticas a base de resinas fenólicas, resinas epóxicas, poliésteres o microesferas huecas con material de pared de copolímeros de éster de ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímeros de estireno(met)acrilato así como especialmente de polivinilidencloruro y copolímeros de vinilidencloruro con acrílico nitrilo y/o ésteres de ácido (met)acrílico o materiales orgánicos de relleno ligero de origen nativo como cáscaras de nueces molidas, harina de corcho o polvo de corcho o mezclas de los materiales de carga mencionados.

11. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el propelente (c) son microesferas huecas expandibles.
- 5 12. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene fibras a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster.
- 10 13. Método para endurecer y/o fortalecer los componentes de carrocería caracterizado por los siguientes pasos esenciales de procedimiento
 - a) mezclar los componentes de la composición según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 12 a temperaturas por debajo de 110°C,
 - b) extrudir la composición a temperaturas de 60°C hasta 110°C, preferiblemente 70°C hasta 90°C, opcionalmente en una estructura textil de forma plana o una banda metálica o un soporte,
 - c) enfriar el cuerpo laminado moldeado de esa manera,
 - 15 d) aplicar el laminado al sustrato metálico opcionalmente calentando al rango de ablandamiento del cuerpo laminado
 - e) calentar el sustrato a temperaturas entre 110°C y 200°C, preferiblemente entre 130°C y 180°C, en cuyo caso la matriz de resina de reacción se cura sobre el sustrato y se vuelve duroplástico.
- 20 14. Laminado extrudido según la reivindicación 13, caracterizado porque es pegajoso a temperatura ambiente después del paso (c) al menos por un lado y es apilable a temperaturas de hasta 50°C sin cambios en dimensión ni en forma, y el lado pegajoso se provee de una lámina protectora.
- 25 15. Uso del laminado según una de las reivindicaciones precedentes 13 (a) hasta (c) ó 14 para endurecer y reforzar componentes de construcción, en particular componentes de carrocería, tal como marcos de carrocería, puertas, cubiertas de cajuela, capós de motor y/o partes del techo en la estructura del automóvil.
- 30 16. Vehículo o componente metálico caracterizado porque se ha endurecido o reforzado de acuerdo con un método según la reivindicación 13.
- 35 17. Método para endurecer y/o reforzar componentes de carrocería caracterizado por los siguientes pasos esenciales de proceso
 - a) mezclar los componentes de la composición según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 12 a temperaturas por debajo de 110°C, preferiblemente por debajo de 50°C,
 - b) moldear por inyección la composición a temperaturas de 60°C hasta 110°C, preferiblemente 70°C hasta 90°C, opcionalmente sobre un soporte,
 - c) enfriar el cuerpo moldeado formado de esta manera,
 - d) insertar el cuerpo moldeado en la cavidad a endurecer opcionalmente calentando al rango de ablandamiento del cuerpo moldeado,
 - 40 e) calentar a temperaturas entre 110°C y 200°C, preferiblemente entre 130°C y 180°C, en cuyo caso se expande el volumen del cuerpo moldeado en 50 hasta 250 % y la matriz de resina de reacción se cura para volverse un duroplástico.
- 45 18. Cuerpo moldeado por inyección según la reivindicación 17, caracterizado porque no es pegajoso a temperatura ambiente después de la etapa (c).
- 50 19. Cuerpo moldeado por inyección según la reivindicación 17a) hasta c) ó 18, caracterizado porque el soporte es de lámina de acero galvanizada con cinc, aluminio o de materiales termoplásticos como la poliamida (PA), polifenilensulfuro (PPS), polifenilenoéter (PPE), polifenilensulfona (PPSU) o polifenilenoimida (PPI).
- 55 20. Cuerpo moldeado por inyección según la reivindicación 19, caracterizado porque el material termoplástico está reforzado con fibra.
21. Uso del cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones precedentes 17 (a) hasta (c) ó 18 hasta 20 para el endurecimiento y refuerzo de estructuras metálicas huecas, en especial de las partes huecas de la carrocería como los marcos de la carrocería, los soportes y columnas o puertas en la construcción del automóvil.