



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

T3

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 BOPI:
16.12.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

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 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

Composición termoexpansible y termoendurecible con alto grado de expansión.

La invención se refiere a composiciones expandibles y termo-endurecibles (termo-curables) a base de resinas epoxídicas 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 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 epoxídicas 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 epoxídica, por ejemplo. Estas composiciones contienen normalmente un propelente, un material de relleno y materiales de relleno 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 el 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 epoxídicas, resinas de ésteres de vinilo, resinas de poliéster insaturado y resinas de poliuretano con los agentes correspondientes de curado, materiales de relleno 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 prensarse hacia dentro del tubo. No se divulgan cuerpos moldeados reactivos, curables al calor y térmicamente expandibles.

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 epoxídica 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.

ES 2 309 489 T3

De manera análoga US-A-4,861,097 y US-A-4,901,500 describen barras 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.

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 relleno, 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.

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 relleno, 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.

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.

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) 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 en particular el almacenamiento 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, particularmente en la medida que las películas protectoras deben ser desechadas después de retirarlas, lo cual causa costos adicionales.

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 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. 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 en lo que respecta la producción de bajo costo 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.

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 pegar 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.

La EP-A-230666 describe un método para preparar una composición de un componente, curable al calor, la cual forma al calentarse 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 placas 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.

ES 2 309 489 T3

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 suministrarse 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 detalles sobre la composición de la capa de resina pegajosa.

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 relleno y otros aditivos. Para lograr un efecto de refuerzo lo más alto posible sin deformar el cuerpo plano (la placa), 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 relleno.

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 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 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.

De los documentos citados arriba se infiere que las composiciones aglutinantes esencialmente a base de epóxidos o composiciones a base de poliuretanos se proponen para laminados endurecedores de superficie o de marco. 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 diisocianato monomérico. Por estas razones los sitios de trabajo donde se usan tales composiciones deben proveerse con equipos apropiados de succión para poder 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 hace un intento para prevenir o al menos minimizar la porción 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 al contactarse con la piel. Por otra parte, tales laminados o cuerpos 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 relleno de peso ligero, el cual debe sin embargo asegurar suficientemente una alta resistencia a la presión del material espumado curado. Dichas microesferas huecas de vidrio son también un componente principal en la reducción del peso y en alcanzar una alta resistencia a la presión, ya que de esta 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 costo de la espuma estructural puesto que tienen que usarse a escala considerable.

ES 2 309 489 T3

- sustancias con superficie activa 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 producción de espumas estructurales es complicado por el hecho de 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 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 excluirse enteramente, por lo cual la densidad de la espuma estructural disponible de una manera indeseable.

Los inventores por lo tanto se plantearon el objeto de reemplazar las microesferas huecas de vidrio con materiales de relleno "neutrales", con los cuales la colisión y las propiedades de resistencia a la presión de las composiciones expandidas térmicamente expandidos y espumadas curadas deben permanecer, y al mismo tiempo el uso eficiente de silanos y titanatos y compuestos similares para optimizar las propiedades de adhesión debe ser posible. En la prueba de compresión la conducta deseada de fractura debe, de una manera similar a las espumas que contienen las microesferas huecas de vidrio, distinguirse por el hecho de que la espuma estructural no experimenta fallos de fragilidad bajo carga, pero en lugar de esto la estructura es notablemente destruida con carga progresiva y puede mantenerse un nivel de fuerza tan alto como sea posible.

Además, la WO-A-02/49836 se refiere a la espuma estructural para fortalecer espacios huecos en los automóviles. Estos se obtienen por calentamiento de formulaciones térmicamente endurecibles a base de resinas epóxicas que contienen propelentes, aductos de trihaluro de boro - amina como endurecedores, 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 relleno. Esta mezcla también sirve para fortalecer cuerpos 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 relleno 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 relleno que contiene mica,

no conteniendo la composición esferas huecas de vidrio.

Los cuerpos moldeados 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 (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

ES 2 309 489 T3

- son térmicamente curables

- tienen un alto grado de expansión térmica,

5 - 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,

10 - en el proceso de moldeamiento pueden procesarse particularmente por métodos de moldeamiento por inyección a temperaturas bajas, y se aplican preferiblemente sobre un soporte,

- a temperaturas hasta 50°C después de la inyección son dimensionalmente estables,

15 - son transportables sin un empaque engorroso y caro,

- pueden fabricarse económicamente tanto en términos de costes materiales como de costes de manufactura.

20 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:

25 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 990°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 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.

30 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, el cuerpo 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.

35 Un objeto de la presente invención es también el uso de la carrocería 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.

40 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 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.

50 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:

55 a) mezclar los componentes de composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13 a temperaturas por debajo de 110°C,

b) extrusión de la composición a temperaturas de 60°C hasta 110°C, preferiblemente 70°C hasta 90°C, opcionalmente a artículo un tejido de forma plana o una banda metálica o un soporte,

60 c) enfriar el cuerpo laminado formado (laminado) de esta manera,

d) aplicación del laminado al sustrato metálico opcionalmente calentando hasta el rango de ablandamiento del laminado;

65 e) calentar el sustrato a temperaturas entre 110°C y 200°C, preferiblemente entre 130°C y 180°C, durante lo cual la matriz de resina de reacción cura sobre el sustrato hasta volverse un duroplástico.

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

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, alicíclicos, 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-(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 conocidos productos de condensación de fenol y formaldehído o de acetaldehído del tipo de resinas Novolak.

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

Otros epóxidos se derivan de los productos de epoxidización de compuestos cicloalifáticos olefínicamente 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 epiclorohidrina, prefiriéndose resinas epóxicas líquidas a base del bisfenol A que tienen un peso molecular suficientemente bajo. Las resinas epóxicas líquidas a temperatura ambiente tiene normalmente 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.

Las resinas epóxicas sólidas a temperatura ambiente son así mismo obtenibles de polifenoles y epiclorohidrina, 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.

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 epiclorohidrina, 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.

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. Dichos 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 C_6 hasta C_{14} 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 C_6 hasta C_{24} o sus mezclas.

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 y pueden ser también 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 ventaja, 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 de un componente. Además, los diversos derivados de imidazol sólidos pueden usarse como acelerantes catalíticamente activos. Pueden mencionarse como representantes 2-etil-2-metilimidazol, N-butimidazol, 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 superfluo en algunos casos.

Para sistemas particularmente reactivos, pueden usarse acelerantes de curación finamente molidos en polvo a base de aductos de aminas y resinas epóxicas. Estos aductos 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 pregelificación 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 .

Normalmente los aglutinantes de acuerdo con la invención también contienen materiales de relleno conocidos de por sí como, por ejemplo, diversas tizas molidas o precipitadas, negro de carbón, carbonatos de calcio - magnesio, baritas y materiales de relleno 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 relleno "estándar", cualesquiera cuentas de vidrio huecas como material de relleno ligero, pero preferiblemente material de relleno que contiene mica, se prefiere particularmente un material de relleno 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 acrilato 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 relleno 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.

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 de fibra de aramida o sino fibras de vidrio.

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-nitrosopentametilentetramina, 4,4'-oxibis (hidrazida de ácido bencenosulfónico), difenilsulfon-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida. Aunque se prefieren particularmente las microesferas huecas plásticas expandibles a base de copolímeros de cloruro de polivinilideno o copolímeros de acrílico 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.

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 relativamente amplios de acuerdo con el rango de requisitos hechos a los cuerpos moldeados o laminados en términos de sus propiedades de procesamiento, la flexibilidad, el efecto de endurecimiento requerido y el enlace adhesivo 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
	10 hasta 60 % en peso, preferiblemente
b) resina epóxica líquida	30 hasta 40% en peso
	30 hasta 40% en peso
c) resina epóxica sólida	0 hasta 15 % en peso, preferiblemente 1
d) diluyente reactivo	hasta 10 % en peso
	1,5 hasta 5 % en peso
e) agente de curado y acelerador	0 hasta 3 % en peso
	5 hasta 40 % en peso
f) propelente	
g) material de relleno que contiene mica	5 hasta 20 % en peso
	0 hasta 30 % en peso
h) otros materiales de relleno	0 hasta 1 % en peso
i) fibras	
j) pigmentos	

y 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 agentes de relleno, 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, no excediéndose la temperatura del material 110°C, aunque preferiblemente no excediendo 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 normalmente 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), polifenilenoéter (PPE), polifenilensulfona (PPSU) o polifenilenoimida (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, preferiblemente 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 pegajosos 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. Donde el usuario final, las piezas moldeadas son entonces, dependiendo de la aplicación, o bien introducidos a la cavidad a endurecerse y reforzarse u 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 mediante la adecuación de 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. Normalmente las piezas moldeadas se dimensionan de modo que no llenen completamente las cavidades o juntas y fisuras en el molde no expandida, de modo que los otros fluidos de proceso tales como baños de lavado y limpieza, baños de fosfatización y conversión, así como pintura electroforética, 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 sí tiene lugar, para el curado de la pintura electroforética, la expansión de las piezas moldeadas a 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 las piezas moldeadas expandibles como endurecedores y reforzadores de partes metálicas 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 que contienen fibras, textiles planas, 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 formación 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 empacar.

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 el 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.

ES 2 309 489 T3

	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 relleno 1 ¹¹⁾	7,40		5,00	7,40	8,60
Material de relleno 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	1,9	1,93	2,57	2,19	2,88

ES 2 309 489 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
(MPa)					
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, 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 relleno 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.

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.

Documentos indicados en la descripción

Esta lista de documentos indicados por el solicitante se registró exclusivamente para la información del lector y no es parte componente del documento europeo de patente. Se compiló con el mayor esmero; La OEP no asume ninguna responsabilidad por errores u omisiones que se encontraren.

ES 2 309 489 T3

Documentos de patentes indicados en la descripción

- EP 0798062 A [0003]
- 5 • US 4978562 A [0004]
- US 4769391 A [0005]
- US 4861097 A [0006]
- 10 • US 4901500 A [0006]
- WO 8908678 A [0007]
- 15 • WO 9637400 A [0008]
- WO 9815594 A [0009]
- WO 0052086 A [0011]
- 20 • US 4444818 A [0012]
- EP 230666 A [0013]
- 25 • EP 297036 A [0014]
- EP 376880 A [0015]
- EP 298024 A [0016]
- 30 • WO 9527000 A [0017]
- CA 2241073 A [0018]
- 35 • WO 0249836 A [0022]
- EP 0899300 A [0023]
- EP 0500009 A [0024]
- 40 • US 5389435 A [0025]
- WO 9300381 A [0043]
- 45 • EP 30999 A1 [0049]
- EP 30590 A1 [0049]
- DE 2722752 A1 [0049]
- 50 • US 5290857 A [0049]

55

60

65

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 relleno 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, aductos de polioxialquilenos terminados en aminas y poliepóxidos, aductos de ácido graso dimérico y bisfenol-A - éteres diglicídilo, aductos 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), alquifhenoles, 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 diciandiamida 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 μ m, muy particularmente preferible por debajo de 100 μ m.

9. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el material de relleno 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 relleno 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 relleno mencionados.

11. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el propelente (c) son microesferas huecas expandibles.

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 hidrocarburos, fibras metálicas, fibras de vidrios, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster.

ES 2 309 489 T3

13. Composición expandible, térmicamente curable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8 que contiene

(a) un polvo polimérico termoplástico 0 hasta 40% en peso preferiblemente 0 hasta 15% en peso,

(b) una resina epóxica líquida 10 hasta 60% en peso, preferiblemente 30 hasta 40% en peso,

(c) una resina epóxica sólida 2 hasta 60% en peso,

(d) un diluyente reactivo 0 hasta 15% en peso, preferiblemente 1 hasta 10% en peso,

(e) un agente de curado y un acelerante 1,5 hasta 5% en peso,

(f) un agente propelente 0 hasta 3% en peso,

(g) un material de relleno que contiene mica 5 hasta 40% en peso,

(h) otros materiales de relleno 5 hasta 20% en peso,

(i) fibras 0 hasta 30% en peso,

(j) pigmentos 0 hasta 1% en peso,

siendo la suma de la totalidad de los componentes el 100% en peso.

14. 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 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 un tejido de forma plana o una banda metálica o un soporte,

c) enfriar el cuerpo laminado moldeado de esa manera,

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, y la matriz de resina de reacción se cura sobre el sustrato y se vuelve duroplástico.

15. Laminado extrudido según la reivindicación 14, **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.

16. Uso del laminado según una de las reivindicaciones precedentes 14 (a) hasta (c) ó 15 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.

17. Vehículo o componente metálico **caracterizado** porque se ha endurecido o reforzado según la reivindicación 14.

18. 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 13 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) inserción del cuerpo moldeado en la cavidad a endurecer opcionalmente calentando al rango de ablandamiento del cuerpo moldeado,

e) calentar a temperaturas entre 110°C y 200°C, preferiblemente entre 130°C y 180°C, expandiéndose el volumen del cuerpo moldeado en 50 hasta 250% y la matriz de resina de reacción se cura para volverse un duroplástico.

ES 2 309 489 T3

19. Cuerpo moldeado por inyección según la reivindicación 18, **caracterizado** porque no es pegajoso a temperatura ambiente después de la etapa (c).

20. Cuerpo moldeado por inyección según la reivindicación 18a) hasta c) ó 19, **caracterizado** porque el soporte es de lámina de acero galvanizada con cinc, aluminio o de materiales termoplásticos como la poliamida (PA), polifenilensulfuro (PPS), polifeniléneter (PPE), polifenilensulfona (PPSU) o polifenilenimida (PPI).

21. Cuerpo moldeado por inyección según la reivindicación 20, **caracterizado** porque el material termoplástico está reforzado con fibra.

22. Uso del cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones precedentes 18 (a) hasta (c) ó 19 hasta 21 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.