

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 842 931**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08J 9/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2007 PCT/US2007/070398**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2007 WO07143646**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2007 E 07784320 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 2046890**

54 Título: **Composiciones espumosas con base en resinas epoxi y poliésteres**

30 Prioridad:

07.06.2006 US 811599 P
12.10.2006 DE 102006048739

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MUENZ, XAVER;
MAYER, BERND;
SCHEFFNER, CHRISTIAN;
AGARWAL, RAJAT, K.;
PUCKETT, MICHAEL, S.;
FERGUSON, GREGORY, A. y
LAMMERSCHOP, OLAF

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 842 931 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

Composiciones espumosas con base en resinas epoxi y poliésteres

5 Campo de la invención

La invención se relaciona con composiciones curables, espumables, que contienen resinas epoxi y poliésteres. Tales composiciones pueden tener propiedades de flujo mejoradas, son útiles para reforzar y/o endurecer miembros estructurales y similares (por ejemplo, reforzar y/o endurecer componentes de construcción de paredes delgadas) y son capaces de producir espumas que resisten la corrosión cuando están en contacto con una superficie metálica.

Discusión de la técnica relacionada

Se sabe que una serie de industrias, por ejemplo, la industria del automóvil, requieren partes que sean resistentes y ligeras. Un intento de lograr este equilibrio entre resistencia y peso mínimo proporciona partes metálicas huecas. Sin embargo, las partes metálicas huecas se deforman fácilmente. Por consiguiente, también se sabe que la presencia de espuma estructural en las cavidades de las partes huecas puede mejorar la resistencia y refuerzo de dichas partes. De manera similar, para componentes planos de carrocerías de automóviles, como puertas, componentes de techo, capós de motor o tapas de maletero, también se sabe que aumenta el refuerzo y resistencia de estas partes mediante la aplicación de laminados en capas con base en resinas epoxi expandibles o no expandibles o resinas de poliuretano. sobre estas partes y uniéndolas sólidamente.

Tales espumas pueden comprender una resina termoendurecible tal como una resina epoxi, un agente de expansión y una carga tal como microesferas de vidrio huecas. Preferiblemente, estas espumas tienen una densidad de aproximadamente 20-40 lb/pie³ (aproximadamente 0.30-0.80 g/cc) y son capaces de resistir el calor en exceso de 175 grados C, más preferiblemente en exceso de 200 grados C. Los ingredientes opcionales incluyen agentes de curado, auxiliares de procesamiento, estabilizadores, colorantes y absorbentes de UV.

Las fórmulas específicas para espumas estructurales pueden variar ampliamente. Por ejemplo, las composiciones expandibles con base en resina epoxi útiles en el campo del refuerzo y fortalecimiento estructural se describen en las siguientes patentes y solicitudes de los Estados Unidos: 5,575,526; 5,755,486; 6,403,222; 6,376,564; 6,348,513; 6,218,442; 6,103,784; 6,573,309; 2004-266899; y 2006-188726.

Una característica de las espumas de refuerzo estructural es que comienzan como resinas expandibles que forman bolsas de gas (células) cuando se curan. Cuando se exponen a condiciones ambientales ordinarias, estas células pueden atrapar sal y agua. La sal y el agua corroen las partes metálicas, que comúnmente están en contacto con la espuma, y el óxido metálico resultante degrada la capacidad de la espuma para adherirse al metal. Finalmente, la espuma se separa de la parte metálica, debilitando así la parte. Por lo tanto, sería deseable desarrollar nuevas espumas de refuerzo estructural que tuvieran una resistencia mejorada a tales condiciones corrosivas.

En la actualidad, las partes de espuma estructural tridimensional se fabrican habitualmente mediante procesos de moldeo por inyección. Debido a la pegajosidad de los materiales a temperaturas superiores a 30 °C, el material de partida para la fabricación de la parte mediante moldeo por inyección no se puede utilizar en forma granular. No obstante, para poder fabricar partes mediante este proceso, es necesario realizar modificaciones costosas en la alimentación de material de la máquina de moldeo por inyección. Se requiere un sistema de alimentación especial y, por lo tanto, no es posible fabricar partes en todas las máquinas de moldeo por inyección disponibles comercialmente.

Si se emplean formulaciones con un punto de fusión más alto con el fin de aumentar el punto de ablandamiento a aproximadamente 40 °C, entonces la parte de espuma estructural debe procesarse en la máquina de moldeo por inyección a temperaturas más altas con el fin de llenar los moldes. No son posibles temperaturas superiores a 95 ° C, ya que entonces se iniciaría la reacción de curado de la composición y esto podría conducir a un bloqueo de la máquina.

Teniendo en cuenta los problemas reconocidos en el campo, los inventores se han propuesto desarrollar composiciones espumables para la fabricación de objetos moldeados para reforzar y/o fortalecer láminas metálicas u objetos huecos metálicos, que

- no son pegajosos (es decir, no son pegajosos) hasta 45 °C;
- permitir un empaquetado favorable;
- se pueden convertir en granos;
- proporcionar partes dimensionalmente estables;
- no presentan disminución de las propiedades mecánicas en comparación con las composiciones previamente conocidas;
- mostrar una buena resistencia a la corrosión cuando el objeto moldeado se espuma, cura y adhiere a una superficie metálica; y/o
- permitir el uso de máquinas de moldeo por inyección estándar para el proceso de moldeo.

Resumen de la invención

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que los poliésteres pueden actuar como inhibidores de la corrosión cuando se añaden a formulaciones de espuma de refuerzo estructural. Es decir, la presencia de un poliéster reduce la cantidad de corrosión que tiene lugar sobre una superficie metálica (particularmente una superficie que contiene metales ferrosos tal como el acero) en contacto con una espuma de fortalecimiento. Una espuma modificada con poliéster que se adhiere a dicha superficie puede exhibir una resistencia adhesiva significativamente mayor después de la exposición a condiciones ambientales corrosivas (por ejemplo, exposición a agua salada y/o humedad), en comparación con una espuma que no contiene ningún poliéster. La incorporación de un poliéster en una composición espumable también tiene la ventaja adicional inesperada de proporcionar una composición espumable que se puede transformar en pellas fácilmente, tiene una superficie no pegajosa a temperaturas de hasta 45 grados C y se puede moldear por inyección en una forma dimensionalmente estable deseada o configuración utilizando maquinaria convencional.

De acuerdo con la presente invención, según se define en las reivindicaciones, las composiciones espumables comprenden, además de uno o más poliésteres, una o más resinas epoxi, uno o más curadores y uno o más agentes de expansión. La composición espumable puede contener adicionalmente una o más cargas, particularmente microesferas de vidrio huecas, fibras de vidrio y/o cargas micáceas.

Descripción detallada de ciertas realizaciones de la invención

Las composiciones espumables de la presente invención se caracterizan por la presencia de uno o más poliésteres. Los poliésteres adecuados incluyen sustancias oligoméricas y poliméricas que contienen una pluralidad de enlaces éster en la estructura del polímero u oligómero y que pueden ser líquidos (temperatura de transición vítrea por debajo de 0 grados C), vítreos (sólidos) y amorfos (temperatura de transición vítrea por encima de 0 grados C) o cristalino (por ejemplo, que tiene un punto de fusión entre 40 y 125 grados C, más preferiblemente entre 50 y 90 grados C) a temperatura ambiente. Tales sustancias pueden tener, por ejemplo, pesos moleculares promedio nominal en el intervalo de 400 a 20,000 o alternativamente en el intervalo de 1,000 a 6,000, aunque también se pueden emplear poliésteres de mayor peso molecular. Los polioles de poliéster (poliésteres que tienen grupos -OH terminales) son una clase de poliésteres que se ha encontrado que son especialmente adecuados para su uso en la presente invención. Si se desea, el tipo de poliéster utilizado puede seleccionarse para variar también las propiedades de la composición espumable para satisfacer necesidades particulares. Por ejemplo, la utilización de un poliéster cristalino que tenga un punto de fusión moderadamente alto (por ejemplo, 50 a 90 grados C) pero una viscosidad de fusión relativamente baja puede ayudar a reducir la pegajosidad superficial de la composición espumable a temperatura ambiente mientras que aún permite que la composición espumable sea fácilmente procesada y manipulada (por ejemplo, moldeada por inyección) a una temperatura elevada suficientemente baja como para evitar la activación prematura de los agentes de curado latentes y/o agentes de expansión presentes (típicamente entre aproximadamente 60 y 100 grados C).

En ciertas realizaciones de la invención, los poliésteres son sólidos a temperatura ambiente (es decir, en un intervalo de temperatura entre 18 °C y 25 °C, preferiblemente a 22 °C), y tienen un peso molecular (Mn) entre 2000 y 9000 y un punto de fusión entre 50 °C y 100 °C. Se prefieren particularmente los poliésteres amorfos vítreos, parcialmente cristalinos, pero también vítreos. En cualquier caso, al menos uno de los poliésteres empleados debe poseer grupos hidroxilo y tener un índice de hidroxilo entre 50 y 10, preferiblemente entre 40 y 15 mg KOH/g. Su índice de acidez debe ser preferiblemente lo más bajo posible y no debe exceder de 2 a 5 mg KOH/g.

Los poliésteres adecuados incluyen, pero no se limitan a, los poliésteres líquidos, vítreos y amorfos o cristalinos que se pueden obtener por condensación de ácidos di- o tricarbóxicos (incluyendo ácidos alifáticos, aromáticos, insaturados y/o saturados) tales como, por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, ácidos grasos diméricos o sus mezclas con bajo peso molecular dioles o trioles (incluyendo dioles o trioles alifáticos, aromáticos, saturados y/o insaturados) tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, decano-1,10-diol, dodecano-1,12-diol, alcohol graso dímero, glicerol, ciclohexano dimetanol, trimetilol propano o mezclas de los mismos. El uso de dioles o trioles que contienen una pluralidad de fragmentos repetidos que contienen éter (por ejemplo, grupos oxalquilenos) tales como oligómeros o polímeros de etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol y similares (tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, o politetrametilenglicol) proporcionarán poliésteres (a veces también denominados poliésteres), que también son adecuados para su uso como componente de poliéster de la presente invención. También se pueden utilizar poliésteres con base en épsilon-caprolactona (también conocidos como "policaprolactonas") así como poliéster polioles de origen oleoquímico. Los polioles de poliéster oleoquímicos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene al menos ácidos grasos parcialmente olefinicamente insaturados con uno o más alcoholes que contienen de 1 a 12 átomos de carbono y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para formar alquil éster polioles con 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo. También se pueden usar en la presente invención poliésteres que tienen una estructura de bloque, incluyendo copolímeros de bloque en los que al menos un bloque de polímero es un bloque de poliéster y al menos un bloque de polímero es un polímero distinto de un poliéster (por ejemplo, un poliéter).

Los poliésteres particularmente preferidos, para al menos algunas realizaciones de la invención, incluyen aquellos que son sólidos a temperaturas de hasta 50 °C y que cambian abruptamente al estado líquido en un intervalo estrecho de temperatura entre 60 y 80 °C. En el proceso de moldeo por inyección, esto conduce a una reducción significativa de la viscosidad de la composición espumable preparada usando tales poliésteres a temperaturas de procesamiento de aproximadamente 80-95°C. Asimismo, al enfriar las partes moldeadas preparadas a partir del mismo, el paso de solidificación del poliéster preferiblemente es reversible con el fin de poder abrir el molde de inyección y obtener partes dimensionalmente estables.

Los poliésteres adecuados están fácilmente disponibles de fuentes comerciales, incluyendo, por ejemplo, la serie de poliésteres DYNACOLL 7000 (suministrada por Degussa/Creanova), tales como la serie DYNACOLL 7100 de poliésteres amorfos, la serie DYNACOLL 7200 de poliésteres líquidos y especialmente la serie DYNACOLL 7300 de poliésteres cristalinos. Otros poliésteres comerciales adecuados incluyen los copoliésteres GRILTEX disponibles en EMS-Griltech, tales como GRILTEX D1582E.

Puede incorporarse suficiente poliéster en la composición espumable para reducir el grado de corrosión que se produce cuando la espuma de refuerzo estructural formada a partir de la composición espumable se pone en contacto con la superficie de una parte metálica. La cantidad óptima de poliéster variará algo dependiendo de la identidad del poliéster o los poliésteres seleccionados para su uso y el tipo de superficie metálica, entre otros factores, pero puede determinarse fácilmente mediante experimentación de rutina. Sin embargo, hasta ahora se ha encontrado que las cantidades totales de poliéster dentro del intervalo de aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 20 % en peso con base en el peso total de la composición espumable son generalmente eficaces. Cuando el poliéster se añade con el propósito de modificar la pegajosidad superficial de la composición espumable a temperatura ambiente y/o modificar sus propiedades de flujo cuando se calienta, se usan típicamente concentraciones similares de poliéster.

Además de los poliésteres, las formulaciones de espuma preferidas pueden contener aproximadamente 35 por ciento en peso hasta aproximadamente 60 por ciento en peso de una o más resinas epoxi, aproximadamente 10 por ciento en peso hasta aproximadamente 60 por ciento en peso de una o más cargas (con microesferas de vidrio huecas, cargas micáceas, siendo especialmente preferidos el carbonato de calcio y/o las fibras de vidrio, aunque ninguna de estas cargas o cualquier otra carga necesita estar presente con el fin de que el poliéster proporcione mejoras en la resistencia a la corrosión, pegajosidad superficial y/o capacidad de procesamiento), aproximadamente 0.1 por ciento en peso hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de uno o más agentes de expansión, y de aproximadamente 0.1 por ciento en peso hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de uno o más agentes de curado. La composición espumable también puede contener cantidades efectivas de otros aditivos tales como activadores/aceleradores de agentes de expansión, promotores de adhesión (por ejemplo, silanos), agentes endurecedores/flexibilizantes, agentes de control tixotrópico/reológico, colorantes y estabilizadores. Es particularmente ventajoso seleccionar componentes de formulación que, cuando se mezclan, proporcionan una composición espumable de una consistencia que se puede moldear o conformar fácilmente en cualquier configuración deseable antes de la formación de espuma y curado y que es dimensionalmente estable y preferiblemente no pegajosa a temperatura ambiente.

Cualquiera de las resinas epoxi que tengan un promedio de más de uno (preferiblemente aproximadamente dos o más) grupos epoxi por molécula conocida o mencionada en la técnica puede utilizarse como el componente de resina epoxi de la presente invención.

Un gran número de poliepóxidos, que tienen al menos dos grupos 1,2-epoxi por molécula, son resinas epoxi adecuadas. Las resinas epoxi se describen, por ejemplo, en el capítulo titulado "Epoxy Resins" en la segunda edición de la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volumen 6, págs. 322-382 (1986). El equivalente epoxi de estos poliepóxidos puede variar, por ejemplo, entre 150 y 50.000, preferiblemente entre 170 y 5000. Fundamentalmente, los poliepóxidos pueden ser compuestos poliepóxidos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de resinas epoxi incluyen poliglicidil éteres obtenidos por reacción de fenoles polihídricos tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol AD, catecol, pirocatecol, hidroquinona, resorcinol, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, o 1,5-hidroxinaftaleno o alcoholes polihídricos tales como glicerina y polietilenglicol con haloepóxidos como epiclorhidrina; ésteres de glicidiléter obtenidos por reacción de ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido p-hidroxibenzoico o ácido beta-hidroxinaftoico con epiclorhidrina o similares; ésteres de poliglicidilo obtenidos por reacción de ácidos policarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico o ácido tereftálico con epiclorhidrina o similares; resinas de novolaca fenólica epoxidadas (a veces también denominadas éteres de poliglicidilo de compuestos de novolaca fenólica); poliolefinas epoxidadas; compuestos de aminoalcohol glicidilados y compuestos de aminofenol, diepóxidos de hidantoína y resinas epoxi modificadas con uretano. Pueden usarse mezclas de resinas epoxi si se desea; por ejemplo, se pueden emplear mezclas de resinas epoxi líquidas (a temperatura ambiente), semisólidas y/o sólidas. Cualquiera de las resinas epoxi disponibles de fuentes comerciales es adecuada para su uso en la presente invención. Preferiblemente, la resina epoxi tiene un peso molecular equivalente de epóxido de aproximadamente 150 a 1000 (por ejemplo, aproximadamente 300 a aproximadamente 700). Es especialmente ventajoso el uso de resinas epoxi con base en glicidil éteres de bisfenol A. La resina epoxi contiene preferiblemente un promedio de aproximadamente 2 grupos epoxi por molécula y debe seleccionarse de modo que proporcione la combinación deseada de propiedades tanto en la composición espumable como en la espuma curada final. En determinadas realizaciones de la invención,

la composición espumable contiene al menos una resina epoxi que es sólida a temperatura ambiente y/o tiene un peso molecular (M_n) superior a 700.

El endurecimiento de las resinas epoxi utilizadas en la presente invención se puede lograr mediante la adición de cualquiera de los materiales químicos conocidos en la técnica para curar tales resinas. A veces, dichos materiales se denominan en el presente documento "agentes de curado", pero también incluyen las sustancias conocidas por los trabajadores en el campo como agentes de curado, endurecedores, activadores, catalizadores o aceleradores. Mientras que ciertos agentes de curado promueven el curado por acción catalítica, otros participan directamente en la reacción de la resina y se incorporan a la red polimérica termoendurecible formada por condensación, extensión de cadena y/o entrecruzamiento de la resina sintética. Es particularmente deseable emplear al menos un agente curativo que sea un compuesto que contenga nitrógeno. Dichos agentes de curado (junto con otros agentes de curado útiles para endurecer resinas epoxi) se describen en el capítulo de la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering mencionado anteriormente. Preferiblemente, uno de los criterios de selección de agentes de curado útiles en la composición de la invención termoespumable y termoendurecible es naturalmente la baja solubilidad de dichas aminas a temperatura ambiente en el sistema de resina, con el resultado de que los agentes de curado sólidos finamente molidos tienen preferencia aquí, siendo adecuada, en particular, la dicianidamida. Esto asegura una buena estabilidad de almacenamiento de la composición a temperatura ambiente.

Los compuestos que contienen nitrógeno adecuados útiles como agentes de curado incluyen compuestos amino, sales de amina y compuestos de amonio cuaternario. Pueden seleccionarse entre los siguientes compuestos: guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas y/o sus mezclas. Los agentes de curado se pueden incorporar en la reacción de curado estequiométricamente y también pueden ser catalíticamente activos. Ejemplos de guanidinas sustituidas son metil guanidina, dimetil guanidina, trimetil guanidina, tetrametil guanidina, metil isobiguanidina, dimetil isobiguanidina, tetrametil isobiguanidina, hexametil isobiguanidina, heptametil isobiguanidina y más particularmente cianoguanidina (dicianoguanidina). Se pueden mencionar las resinas de benzoguanamina alquiladas, resinas de benzoguanamina o metoximetil etoximetil benzoguanamina como representantes de derivados de guanamina adecuados. Los tipos particularmente preferidos de compuestos que contienen nitrógeno incluyen aductos de amina-epoxi, imidazoles, ureas y guanidinas. En una realización deseable de la invención, se usan en combinación dos o más tipos diferentes de estos compuestos que contienen nitrógeno.

Pueden usarse ureas sustituidas catalíticamente activas además o en lugar de los agentes de curado mencionados anteriormente. Se trata en particular de p-clorofenil-N, N-dimetilurea (monuron), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenuron) o 3,4-diclorofenil-N, N-dimeti-urea (diuron). En principio, también se pueden usar acrilaminas o alquilaminas terciarias, tales como, por ejemplo, bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina, pero en muchos casos estos tienen una solubilidad excesivamente alta en la composición espumable, de modo que aquí no se consigue una estabilidad de almacenamiento útil del sistema de un solo componente. Además, se pueden usar diversos derivados de imidazol, preferiblemente sólidos, como el acelerador catalíticamente activo. Se pueden mencionar como representantes 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, bencimidazol, así como N-alquilimidazoles de C_1 a C_{12} o N-arilimidazoles. Los aductos de compuestos amino y resinas epoxi también son aditivos aceleradores adecuados para los agentes de curado mencionados. Los compuestos amino adecuados son aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cíclicas. Ejemplos de compuestos epoxi adecuados son poliepóxidos con base en glicidil éteres de bisfenol A o F o de resorcinol. Ejemplos específicos de tales aductos son aductos de aminas terciarias tales como 2-dimetilaminoetanol, piperazinas N-sustituidas, homopiperazinas N-sustituidas, aminofenoles N-sustituidos sobre di- o poliglicidiléteres de bisfenol A o F o de resorcinol.

Tales aductos de amina-epoxi son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos Números 3,756,984; 4,066,625; 4,268,656; 4,360,649; 4,542,202; 4,546,155; 5,134,239; 5,407,978; 5,543,486; 5,548,058; 5,430,112; 5,464,910; 5,439,977; 5,717,011; 5,733,954; 5,789,498; 5,798,399 y 5,801,218. Tales aductos amina-epoxi son los productos de la reacción entre uno o más compuestos amínicos y uno o más compuestos epoxi. También se pueden utilizar anhídridos de ácido carboxílico, ácidos carboxílicos, resinas de novolaca fenólica, agua, sales metálicas y similares como reactivos adicionales en la preparación del aducto amina-epoxi o para modificar adicionalmente el aducto una vez que la amina y el epoxi han reaccionado. Preferiblemente, el aducto es un sólido que es insoluble en el componente de resina epoxi de la presente invención a temperatura ambiente, pero que se vuelve soluble y funciona como un acelerador para aumentar la rata de curado tras el calentamiento. Si bien podría usarse cualquier tipo de amina (prefiriéndose las aminas heterocíclicas y/o las aminas que contienen al menos un átomo de nitrógeno secundario), se prefieren particularmente los compuestos de imidazol. Los imidazoles ilustrativos incluyen 2-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol y similares. Otras aminas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, piperazinas, piperidinas, pirazoles, purinas y triazoles. Puede emplearse cualquier tipo de compuesto epoxi como el otro material de partida para el aducto, incluyendo compuestos epoxi monofuncionales, bifuncionales y polifuncionales tales como los descritos anteriormente con respecto al componente de resina epoxi. Los aductos de amina-epoxi adecuados están disponibles de fuentes comerciales tales como Ajinomoto, Inc., Shell, Pacific Anchor Chemical Company y Asahi Chemical Industry Company Limited. Los productos vendidos por Ajinomoto bajo las marcas comerciales AJICURE PN-40, AJICURE PN-23, AJICURE PN-50 y AJICURE AH-300 son especialmente preferidos para su uso en la presente invención.

La diciandiamida (vendida comercialmente por Air Products & Chemicals bajo la marca comercial DICY) también es un curativo particularmente preferido, aunque también se pueden utilizar otros compuestos de guanidina. El sistema curativo también puede comprender una o más ureas, solas o en combinación con otros tipos de agentes de curado (especialmente guanidinas tales como diciandiamida). Las ureas adecuadas incluyen ureas sustituidas con alquilo y arilo. Muchas de estas ureas están disponibles comercialmente, por ejemplo, N, N'-dimetilurea, que se vende bajo la marca comercial AMICURE UR por Air Products. Los imidazoles, incluyendo los imidazoles sustituidos con alquilo y arilo, tales como 2-etil-4-metilimidazol, constituyen otra clase de agentes de curado adecuados.

En una realización deseable de la invención, la diciandiamida (preferiblemente, aproximadamente 0.5-5% en peso con base en el peso total de la composición espumable) se usa en combinación con un aducto de amina-epoxi (preferiblemente, aproximadamente 0.05-3% en peso) en el sistema curativo.

El sistema curativo (es decir, los agentes de curado específicos y las cantidades de tales agentes de curado) debe seleccionarse de manera que no catalice el curado de la composición espumable en un grado significativo bajo condiciones de almacenamiento típicas durante un período de tiempo prolongado. Además, generalmente será deseable seleccionar un sistema de curado que permita dar forma a la composición espumable (por moldeo por inyección, por ejemplo) a una temperatura moderadamente elevada sin que tenga lugar un curado o reacción significativa de los componentes de la composición espumable.

No se cree que la selección del agente de expansión o agentes de expansión que se va a usar en la presente invención sea particularmente crítica, siendo adecuados tanto los agentes de expansión químicos como los agentes de expansión físicos y siendo los agentes de expansión latentes (activados por calor) particularmente preferidos. Sin embargo, son particularmente preferidas las microesferas de plástico huecas expandibles, en las que una cubierta compuesta por un polímero tal como un copolímero de cloruro de polivinilideno o un copolímero de acrilonitrilo/(met)acrilato encapsula un agente de expansión volátil tal como un hidrocarburo de alquilo inferior. Estas microesferas expandibles se pueden obtener comercialmente con los nombres "Dualite", "Micropearl" o "Expancel" de las firmas Henkel Corporation (anteriormente Pierce & Stevens), Matsumoto o Akzo Nobel, respectivamente.

Puede emplearse cualquiera de los agentes de expansión químicos conocidos en la técnica, con azodicarbonamida (también denominada a veces 1,1'-azobisformamida, AZDC o ADC) y sulfonil hidrazidas que proporcionan un rendimiento particularmente bueno. En una realización de la invención, se utiliza azodicarbonamida como el agente de expansión predominante o, más preferiblemente, único; sin embargo, pueden ser deseables mezclas con sulfonilhidrazidas o para ciertos fines. La azodicarbonamida se encuentra disponible en varias fuentes comerciales; por ejemplo, se vende bajo la marca comercial UNICELL por Dong Jin Chemical de Corea del Sur y bajo la marca comercial CALOGEN por Uniroyal Chemical. Se pueden usar ventajosamente formas "activadas" o "modificadas" de azodicarbonamida. Los agentes de expansión de sulfonilhidrazida adecuados incluyen, pero no se limitan a, p,p'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (vendido por Uniroyal Chemical bajo la marca comercial CELOGEN OT), p-toluenosulfonilhidrazida (vendido por Uniroyal Chemical bajo la marca comercial CELOGEN TSH) y similares. Otros agentes de expansión químicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, azobisisobutironitrilo, di-nitrosopentametilentetramina, difenilsulfona-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida y p-toluenosulfonil semicarbazida. El tamaño de partícula del agente de expansión se puede ajustar para proporcionar las características de formación de espuma deseadas en la espuma curada. Los tamaños de partículas más pequeños, por ejemplo, tienden a proporcionar espumas que tienen una estructura celular más uniforme.

La cantidad de agente de expansión se puede adaptar o variar según sea necesario con el fin de impartir el grado deseado de capacidad de expansión a la composición espumable. Por ejemplo, el agente de expansión y la cantidad de agente de expansión pueden seleccionarse (junto con otras variables) de manera que la composición espumable se expanda al menos 10 %, 25 %, 50 %, 100 %, 150 %, 200 % o incluso más en volumen cuando se calienta. Normalmente, la composición espumable se formula para proporcionar de 50 % hasta 300 % o de 100 % hasta 200 % en volumen tras la activación. En ciertas realizaciones de la invención, la composición espumable puede contener al menos 0.1 o al menos 0.5 por ciento en peso de uno o más agentes de expansión en total y/o no más del 10 o no más del 5 por ciento en peso de uno o más agentes de expansión en total.

En algunas formulaciones, puede ser deseable utilizar también un activador o acelerador de agente de expansión para reducir la temperatura a la que tiene lugar la liberación de gas del agente de expansión. Los activadores de agentes de expansión adecuados incluyen, pero no se limitan a, ureas (tal como la urea tratada con aceite y recubierta en la superficie vendida por Uniroyal Chemicals bajo la marca comercial BIK-OT) polioles, ácidos orgánicos, aminas y plomo, zinc, estaño, óxidos y sales de calcio y cadmio (incluyendo las sales de ácido carboxílico). Típicamente, se emplea de aproximadamente 0,1 % hasta aproximadamente 2 % de activador de agente de expansión con base en el peso de la composición espumable, aunque la cantidad óptima variará, por supuesto, dependiendo del activador/acelerador seleccionado, la cantidad de agente de expansión, la temperatura de curado y otros variables. No se debe utilizar un exceso de activador ya que la estabilidad durante el almacenamiento puede verse afectada negativamente.

Será especialmente deseable incluir una o más cargas de vidrio en la composición espumable, ya que dichas cargas imparten características útiles a la espuma de refuerzo estructural resultante. Por ejemplo, pueden añadirse

microesferas de vidrio huecas para reducir la densidad de la espuma mientras se mantiene una buena resistencia y refuerzo. Las microesferas de vidrio huecas disponibles comercialmente (a veces también denominadas microglobos o microburbujas de vidrio) incluyen los materiales vendidos por Minnesota Mining & Manufacturing bajo la marca registrada SCOTCHLITE, con grados adecuados incluyendo los disponibles bajo las designaciones B38, C15, K20 y VS 5500. Las microesferas de vidrio tienen preferiblemente diámetros en el intervalo de aproximadamente 5 a 200 micrómetros (preferiblemente, no más de 70 micrómetros). La resistencia al aplastamiento de las microesferas de vidrio huecas puede seleccionarse de acuerdo con las características deseadas de la espuma termoendurecible curada o el miembro estructural reforzado que contiene tal espuma. En una realización particularmente deseable de la invención, las microesferas de vidrio huecas comprenden de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición espumable. La fibra de vidrio es otro tipo preferido de carga de vidrio, ya que ayuda a aumentar la resistencia y refuerzo de la espuma de refuerzo estándar. La fibra de vidrio se puede cortar, moler o en otra forma física adecuada.

Opcionalmente, también pueden estar presentes otros tipos de cargas en la composición espumable. La mica es una carga particularmente preferida. Preferiblemente, las cargas que contienen mica ("micáceas") se pueden usar junto con otros tipos de cargas; en este caso, se prefiere muy particularmente un relleno de 2 componentes de mica moscovita y cuarzo con bajo contenido de metales pesados.

Puede usarse cualquiera de las cargas orgánicas o inorgánicas convencionales conocidas en la técnica de las resinas termoendurecibles, incluyendo, por ejemplo, sílice (incluyendo la sílice pirogénica o pirógena, que también puede funcionar como un agente de control tixotrópico o reológico), carbonato de calcio (incluyendo carbonato de calcio recubierto y/o precipitado, que también puede actuar como agente de control tixotrópico o reológico, especialmente cuando está en forma de partículas finas, así como de tizas molidas o precipitadas), fibras distintas de las fibras de vidrio (por ejemplo, fibras de wollastonita, fibras de carbono, fibras cerámicas, fibras de aramida), alúmina, negro de humo (que también funciona como pigmento), carbonatos de calcio y magnesio, baritas, cargas de silicato del tipo de silicato de aluminio, magnesio y calcio (por ejemplo, wollastonita, clorita), arcillas, arena, metales (por ejemplo, polvo de aluminio), microesferas distintas de las microesferas de vidrio tal como microesferas de cerámica, microesferas de resina termoplástica, microesferas de resina termoendurecible y microesferas de carbono (todas que puede ser macizas o huecas, expandidas o expandibles) y similares.

En una realización particularmente preferida, las composiciones espumables comprenden fibras cortas con base en fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas (por ejemplo, de aluminio), fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster, en las que dichas fibras son preferiblemente fibras de pulpa o fibras cortadas con una longitud de fibra de entre 0,5 y 6 mm y un diámetro de 5 a 20 μm . Aquí se prefieren particularmente las fibras de poliamida del tipo de fibra de aramida o también las fibras de poliéster.

De acuerdo con la invención, el objetivo es emplear la composición termoendurecible, expandible térmicamente, para la producción de estructuras específicamente ligeras. Por consiguiente, es particularmente deseable que la composición espumable comprenda una o más de las denominadas cargas ligeras, seleccionadas del grupo que consiste en las esferas huecas metálicas, tales como, por ejemplo, esferas huecas de acero, esferas huecas de vidrio, cenizas volantes (filita), esferas huecas de plástico con base en resinas fenólicas, resinas epoxi o poliésteres, microesferas huecas expandidas con materiales de pared de copolímeros de (met)acrilato, poliestireno, copolímeros de (met)acrilato de estireno y en particular cloruro de polivinilideno, así como copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o (met)acrilatos (incluyendo microesferas huecas expandidas recubiertas con materiales finamente divididos como carbonato de calcio o sílice, incluyendo, por ejemplo, las microesferas de la marca "Dualite" vendidas por Henkel Corporation), esferas huecas de cerámica o materiales orgánicos livianos de origen natural tales como cáscaras de nueces molidas, por ejemplo cáscaras de anacardos, cocos o cáscaras de maní, así como polvo de corcho o polvo de coque. Son particularmente preferidas las cargas ligeras con base en microesferas huecas, que garantizan una resistencia a la compresión del objeto moldeado en la matriz del cuerpo moldeado curado.

Además, las composiciones espumables de acuerdo con la invención pueden contener uno o más polvos de polímero termoplástico finamente divididos. Dichos polvos de polímero termoplástico pueden en principio seleccionarse entre un gran número de polvos de polímero finamente divididos, se pueden mencionar por ejemplo homopolímero de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros 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, estireno-homo- o copolímeros, (met)acrilato-homo- o copolímeros (por ejemplo, polimetilmetacrilato, copolímeros de butil acrilato/metil acrilato), poliolefinas, poliéteres o polivinil butiral. Los polímeros termoplásticos particularmente preferidos contienen grupos funcionales tales como grupos carboxilo, grupos anhídrido de ácido carboxílico o grupos imidazol y/o tienen una estructura de núcleo/cubierta. Los polvos de polímero termoplástico tienen generalmente un tamaño medio de partícula por debajo de 1 mm, preferiblemente por debajo de 350 micrones, y lo más particularmente de manera preferible por debajo de 100 micrones.

La composición espumable también puede incluir uno o más cauchos sólidos, ya que tales aditivos endurecerán la espuma termoendurecible producida a partir de la composición espumable y reducirán la tendencia de la espuma a agrietarse bajo tensión. Como se usa en el presente documento, el término "cauchos" incluye tanto cauchos como elastómeros. Los cauchos adecuados incluyen cauchos termoplásticos así como termoendurecibles (reactivos). En

una realización, se utilizan cauchos sólidos, que típicamente tienen un peso molecular M_n de 100,000 o más. Los tipos ilustrativos de caucho incluyen cauchos de estireno-butadieno (SBR), cauchos de nitrilo-butadieno (incluyendo, por ejemplo, cauchos de butadieno-acrilonitrilo, por ejemplo, NIPOL 1411 disponible de Zeon Chemicals), cauchos de butilo, poliisopreno, caucho natural, polibutadieno, cauchos de clorobutilo (neopreno), polímeros de isobutileno, elastómeros de alfa-olefina, elastómeros de etileno-propileno, polietilenos clorosulfonados, cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), cauchos de poliuretano y similares. Son especialmente adecuados cauchos sólidos parcialmente entrecruzados con base en copolímeros de isopreno-acrilonitrilo o butadieno-acrilonitrilo. Los copolímeros de bloques termoplásticos son una clase de cauchos particularmente preferida para su uso en la presente invención. Dichos materiales contienen uno o más segmentos de base ("A") unidos covalentemente a uno o más segmentos blandos o elastoméricos ("B"). Los segmentos A pueden ser poliestireno, poli(alfa-metilestireno), polietileno, poliuretano, polisulfona, poliéster, policarbonato o similares. Los segmentos B pueden ser polibutadieno, poliisopreno, poli(etileno-cobutileno), polidimetilsiloxano, poliéter o similares. Los copolímeros de bloques pueden tener una estructura lineal, ramificada, radial o en estrella y pueden corresponder, por ejemplo, a la estructura general A-B-A, (A-B) $_n$, y así sucesivamente. Los copolímeros de bloques SIS, SEBS y SBS son ejemplos de tipos específicos de tales materiales. Los copolímeros de tres bloques A-B-C de estireno-butadieno-metacrilato (SBM), tales como el endurecedor NANOSTRENGTH E20 vendido por Arkema, también se pueden utilizar en la presente invención. El contenido de caucho sólido puede variar del 0 al 15 % en peso, preferiblemente del 2 al 10% en peso de la composición espumable total.

Otros componentes opcionales incluyen diluyentes (reactivos o no reactivos) tales como éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo, acrílicos, solventes y plastificantes, adhesivos, ceras, aceites, agentes endurecedores o flexibilizantes (por ejemplo, diepóxidos alifáticos, poliaminoamidas, polímeros de polisulfuro líquidos, cauchos líquidos que incluyen cauchos de nitrilo líquidos tales como copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, que pueden funcionalizarse con grupos carboxi, grupos amina o similares), agentes de acoplamiento/agentes humectantes/promotores de la adhesión (por ejemplo, silanos), inhibidores de la corrosión distintos de los poliésteres (por ejemplo, organotitanatos y organocirconatos), coagentes metálicos, colorantes (por ejemplo, tintes y pigmentos tales como negro de carbón), estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores UV) y similares.

Opcionalmente, las composiciones espumables pueden comprender diluyentes reactivos. En el contexto de esta invención, los diluyentes reactivos son sustancias de baja viscosidad (éteres de glicidilo o ésteres de glicidilo) con estructura alifática o aromática, que comprenden grupos epoxi. Dichos diluyentes reactivos por un lado sirven para reducir la viscosidad de la composición espumable por encima del punto de ablandamiento, por otro lado controlan el proceso de pregelificación en el moldeo por inyección. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos que se utilizan de acuerdo con la invención son mono-, di- o triglicidil éteres de monoalcoholes C_6 a C_{14} o alquilfenoles, así como los éteres monoglicidílicos de aceite de cáscara de anacardo, éteres de diglicidilo de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, triglicidil éteres de trimetilol propano y ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos C_6 a C_{24} o sus mezclas.

Las proporciones de los componentes individuales de la composición espumable pueden variar dentro de límites relativamente amplios de acuerdo con la gama de requisitos necesarios para el moldeo o laminado preparado a partir del mismo en términos de sus propiedades de procesamiento, la flexibilidad, el efecto de refuerzo requerido y la unión adhesiva con los sustratos.

Las composiciones espumables preferidas de acuerdo con la presente invención pueden comprender los siguientes componentes:

Resinas epoxi	35-60 % en peso
Poliésteres	0.1-10 % en peso
Cauchos/Agentes de endurecimiento	0-6 % en peso (por ejemplo, 0.1-5 % en peso)
Agentes de curado/Catalizadores	0.1-10 % en peso
Promotores de adhesión (por ejemplo, silano)	0-2 % en peso (por ejemplo, 0.05-1 % en peso)
Agentes de expansión	0.1-10 % en peso
Cargas	0-60 % en peso (por ejemplo, 25-50 % en peso)

Otras realizaciones de la presente invención incluyen composiciones espumables que comprenden:

- a) resinas epoxi sólidas 2 a 60 % en peso;
- b) % en peso de poliésteres, preferiblemente 5 a 15 % en peso; 1 a 20
- c) cauchos sólidos 0 a 15 % en peso, preferiblemente 2 a 10 % en peso;

d) diluyentes reactivos	0 a 15 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso;
e) agentes de curado y aceleradores	0.5 a 5 % en peso;
f) agentes de expansión	0.1 a 5 % en peso;
g) cargas micáceas	0 a 40 % en peso, preferiblemente 1 a 30 % en peso;
h) cargas adicionales	5 a 40 % en peso;
i) fibras y	0 a 30 % en peso, preferiblemente 0.5 a 10 % en peso;
j) pigmentos	0 a 1 % en peso;

en las que la suma de todos los ingredientes es 100%.

Los métodos para preparar composiciones espumables con base en resinas epoxi son bien conocidos en la industria. Para obtener las composiciones espumables de la presente invención, simplemente agregue los poliésteres en cualquier punto de los procesos conocidos. Para producir la composición espumable de acuerdo con la invención, los componentes se pueden combinar en una unidad mezcladora convencional tal como una mezcladora planetaria, amasadora o similares. A continuación, se añaden el agente de expansión, el agente de curado y el acelerador, controlando la temperatura del material para que no supere los 110 °C, preferiblemente sin exceder los 90 °C, en particular durante y después de la adición del agente de expansión, agente de curado y/o acelerador.

Las composiciones de la invención se pueden fabricar fácilmente en forma granular y, en consecuencia, se pueden almacenar y transportar fácilmente en contenedores, sacos grandes, bidones o sacos convencionales. Pueden procesarse más en máquinas de moldeo por inyección convencionales sin tolvas especiales, equipos de dosificación y equipos de transporte. Las espumas estructurales que se pueden fabricar a partir de estas composiciones tienen comparativamente tan buenas propiedades de carga de compresión o carga de flexión como las composiciones previamente conocidas con base en resinas epoxi (es decir, sin poliésteres). Sorprendentemente, las composiciones inventivas, a pesar del buen comportamiento de flujo en las máquinas de moldeo por inyección, no muestran ningún escurrimiento o lavado en el ciclo de producción del componente intermedio durante la producción de automóviles en los baños de limpieza y pretratamiento a 65 °C y con fuerzas de flujo simultáneas. Además, no se observó pegajosidad de los objetos moldeados o gránulos a temperaturas por debajo de 45 °C.

En comparación con los objetos moldeados conocidos hasta ahora, los objetos moldeados fabricados a partir de las composiciones de la invención presentan un comportamiento de corrosión mejorado; además, se consiguen resistencias a la compresión más elevadas con grados similares de formación de espuma.

La composición espumable resultante puede moldearse mediante extrusión, moldeo (por ejemplo, moldeo por inyección, sobremoldeo) o manualmente u otros medios en cualquier configuración deseada. Una cantidad de la composición espumable se puede colocar, por ejemplo, en la cavidad apropiada de una parte metálica. En una realización de la invención, una o más porciones de la composición espumable se unen o de otro modo se montan en un portador que luego se utiliza para ubicar la composición espumable en la ubicación y orientación deseadas dentro de la cavidad. La composición espumable se espuma y se cura por calentamiento, preferiblemente a una temperatura de al menos aproximadamente 250 grados F (aproximadamente 120 grados C), más preferiblemente al menos aproximadamente 300 grados F (aproximadamente 150 grados C). Típicamente, la composición espumable se expande y entra en contacto con una o más superficies metálicas dentro de la cavidad y forma una fuerte unión adherente con dichas superficies. El calentamiento se lleva a cabo típicamente durante un tiempo efectivo para lograr el grado deseado de expansión y curado.

Las composiciones espumables de la presente invención se pueden utilizar en cualquier aplicación de uso final donde se necesite una espuma termoendurecible relativamente ligera pero fuerte. Sin embargo, las composiciones espumables son especialmente útiles en la producción de automóviles y otros vehículos para mantener o aumentar la resistencia de miembros estructurales tales como balancines, pilares, postes, rieles de marco, parachoques, huecos de ruedas, vigas de soporte de radiador, puertas, vigas de refuerzo y similares. Las composiciones espumables se pueden usar en forma de láminas o parches relativamente planos, opcionalmente en combinación con capas de otras resinas y/o materiales de fortalecimiento, con el propósito de reforzar o fortalecer láminas metálicas delgadas tales como paneles de puertas, capotas, tapas de maletero, paneles de carrocería y similares. El uso de espumas estructurales en tales aplicaciones se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos Nos. 6,406,078; 6,341,467; 6,332,731; 6,287,666; 6,270,600; 6,237,304; 6,168,226; 6,165,588; 6,096,403; 6,068,424; 6,058,673; 5,888,600; 5,884,960; 6,455,126; 6,451,231; H002,047; 6,865,811; 6,863,957; 6,482,496; 4,901,500; 4,908,930; 4,751,249; 4,978,562; 4,995,545; 5,124,186; 5,575,526; 5,755,486; 4,923,902; 4,922,596; 4,861,097; 4,732,806; 4,695,343; y 4,610,836. Otros usos de las composiciones espumables de la presente invención incluyen la unión de bridas de dobladillo, la unión de sustratos que tienen una brecha entre los sustratos que se van a rellenar, así como otras aplicaciones donde se usan típicamente adhesivos estructurales, tal como la unión de materiales similares o diferentes para transferir cargas elevadas y reemplazar otros métodos de unión como soldar, atornillar o remachar.

Preferiblemente, los objetos moldeados térmicamente expandibles que pueden usarse para reforzar y/o fortalecer componentes metálicos se fabrican a partir de las composiciones expandibles curables térmicamente en procesos de moldeo por inyección a bajas presiones y bajas temperaturas.

5 Una aplicación principal de los objetos moldeados de la invención es para reforzar y fortalecer componentes, especialmente componentes para electrodomésticos o componentes de carrocería tales como marcos de carrocería, puertas, tapas o cubiertas de maletero, capós de motor y/o partes de techos en la industria de la construcción de automóviles.

10 Así, una realización de la presente invención proporciona un proceso para reforzar y/o fortalecer componentes metálicos, particularmente componentes de "electrodomésticos" (equipos o máquinas de cocina) o componentes de carrocería (especialmente componentes de carrocería de vehículos), que incluye lo siguiente los pasos del proceso.

15 En un primer paso, los constituyentes antes mencionados de la composición espumable se mezclan homogéneamente a temperaturas por debajo de 110 °C y luego se extruden en forma granular (por ejemplo, se puede cortar una perla, chorro o cinta extrudida para proporcionar una pluralidad de gránulos).

20 Opcionalmente los gránulos se almacenan, preferiblemente en contenedores, sacos grandes, bidones o sacos. Para fabricar una moldura, los gránulos se pueden transferir a la tolva y al dispositivo de alimentación de una máquina de moldeo por inyección comercial, donde la mezcla de aglutinante se inyecta a temperaturas de 60 ° C a 110 ° C, preferiblemente a temperaturas de 70 ° C a 90 ° C bajo condiciones de temperatura controlada en un molde de inyección. En el molde, hay opcionalmente un soporte metálico, termoendurecible o termoplástico (que también puede denominarse portador), sobre el que se inyecta la composición espumable. Luego, la moldura se enfría a temperaturas por debajo de 50 °C, la superficie de la composición espumable no es pegajosa cuando se expulsa del molde, de modo que el objeto moldeado expandible se puede empaquetar sin ningún requisito especial y puede soportar el transporte, incluso en verano en países del sur, sin necesidad de camión frigorífico.

30 Para el uso final, el objeto moldeado expansible se ubica sobre el sustrato metálico plano o en la cavidad que se está reforzando, por ejemplo, la carrocería de un vehículo, y se fija. Como se sabe, en el posterior proceso de calentamiento del horno de pintura, la carrocería del vehículo se lleva a temperaturas entre 110 °C y 200 °C; este calor expande el volumen del objeto moldeado expansible en un 50 a 300 % y la matriz de resina reactiva se cura para formar un termoendurecible.

35 En consecuencia, otro objeto de la presente invención es el uso de objetos moldeados expandibles para reforzar y fortalecer láminas metálicas planas y/o estructuras huecas metálicas, particularmente partes de carrocería huecas tales como marcos de carrocería, soportes de carrocería, pilares de carrocería, así como grandes brechas y grietas entre las partes de la carrocería en la industria de la construcción de automóviles o para componentes para "electrodomésticos".

40 En las siguientes realizaciones ejemplificativas, se pretende que la invención se explique con más detalle, en la que la selección de los ejemplos no pretende representar ninguna limitación del alcance del objeto de la invención, simplemente deben representar a manera de ejemplo realizaciones individuales y efectos ventajosos de la invención.

45 Todas las cantidades dadas en los siguientes ejemplos están en partes en peso o en porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplos 1-2

50 En la Tabla 1 se describen composiciones espumables a manera de ejemplo de acuerdo con la invención.

Tabla 1

Componente	Ejemplo 1 (% en peso)	Ejemplo 2 (% en peso)
Resina epoxi ¹	47.06	47.06
Poliéster ²	4.00	4.00
Caucho ³	2.00	2.00
Agente A de curado ⁴	1.71	1.71
Silano ⁵	0.32	0.32
Agente B de curado ⁶	0.86	0.86

(continuación)

Componente	Ejemplo 1 (% en peso)	Ejemplo 2 (% en peso)
Agente de expansión ⁷	2.09	2.09
Fibras de vidrio picadas ⁸	5.35	5.35
Mica ⁹	27.85	13.93
Microesferas de vidrio vacío ¹⁰	--	13.93
Carbonato de calcio ¹¹	6.42	6.42
Pigmento rojo	0.21	0.21
Agente tixotrópico ¹²	2.14	2.14
¹ EPON 1001F (éter de diglicidilo de bisfenol A; peso equivalente de epoxi 525-550; punto de fusión 75-80 grados C; Hexion Specialty Chemicals) ² DYNACOLL 7380 (Degussa/Creanova) ³ NIPOL 1411 (Zeon Chemicals) ⁴ DICY CG 1200 (Air Products & Chemicals) ⁵ gamma propoxi silano ⁶ AJICURE PN-50 (Ajinomoto) ⁷ EXPANCEL 091DU140 (Akzo Nobel) ⁸ PPG 3075, 3 mm ⁹ Mineralita ¹⁰ VS 5500 (3M) ¹¹ ULTRA PFLEX (Specialty Minerals) ¹² CAB-O-SIL TS-720 sílice pirogénica (Cabot Chemical)		

- 5 Las composiciones espumables se pueden preparar usando un mezclador Ross planetario doble calentado a aproximadamente 80 grados C. La resina epoxi, el poliéster y el caucho se combinan primero y se mezclan durante aproximadamente 20 minutos antes de agregar el agente de expansión, fibras de vidrio, mica, y microesferas de vidrio huecas opcionales. Después de mezclar durante otros 15 minutos, se añaden los componentes restantes y se continúa mezclando durante otros 5 minutos antes de extraer al vacío y mezclar durante otros 15 minutos. La composición espumable del Ejemplo 1 exhibió aproximadamente un 184 % de expansión después de calentar 30 minutos a 177
- 10 grados, mientras que la composición espumable del Ejemplo 2 exhibió aproximadamente un 134 % de expansión bajo las mismas condiciones.

Ejemplos 3-5

- 15 Se prepararon composiciones espumables similares a los Ejemplos 1 y 2 con y sin poliéster y se evaluó la resistencia adhesiva a paneles metálicos de espumas preparadas a partir de estas composiciones espumables, tanto antes como después de la exposición bajo condiciones de ciclo de corrosión estándar. Se obtuvieron los siguientes resultados, que demuestran las mejoras en la resistencia a la corrosión que se pueden lograr incorporando un poliéster en la composición espumable:

20 Ejemplo 3 (comparativo; sin poliéster)

Resistencia adhesiva inicial: 2.30 MPa [334 psi]

- 25 Resistencia adhesiva después de la exposición al ciclo de corrosión: 0.30 MPa [44 psi] (86.8% de pérdida)

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención; poliéster DYNACOLL 7380)

Resistencia adhesiva inicial: 2.83 MPa [411 psi]

- 30 Resistencia adhesiva después de la exposición al ciclo de corrosión: 2.53 MPa [367 psi] (10,6% de pérdida)

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención; copoliéster GRILTEX D 1582E)

Resistencia adhesiva inicial: 3.01 MPa [436 psi]

Resistencia adhesiva después de la exposición al ciclo de corrosión: 2.48 MPa [360 psi] (17.4% de pérdida)

Ejemplos 6-8

Las composiciones enumeradas en la Tabla 2 a continuación se mezclaron hasta homogeneidad en un mezclador planetario equipado con un respiradero; se tomaron medidas para asegurar que la temperatura de la composición no excediera los 70 °C.

Tabla 2

Componentes	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Resina epoxi ¹⁾	44.00	44.00	44.00
Poliéster ²⁾	7.00	3.50	0.00
Carga (1) ³⁾	25.50	29.00	32.50
Fibra de vidrio	4.00	4.00	4.00
Carga (2) ⁴⁾	6.00	6.00	6.00
Pasta de color	0.20	0.20	0.20
Agente de expansión ⁵⁾	2.40	2.40	2.40
Acelerador ⁶⁾	0.80	0.80	0.80
Agente de curado ⁷⁾	1.60	1.60	1.60
Tixótropo ⁸⁾	2.00	2.00	2.00
Flexibilizador ⁹⁾	6.50	6.50	6.50
Suma Total:	100.00	100.00	100.00

Los resultados obtenidos para estas composiciones se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Grado espumeable/ 25' @ 175°C			
% Grado espumeable	197	206	190
No pegajoso/estabilidad de forma ¹⁰⁾			
1 h/50 °C	1	2	4
1 h/60 °C	2	5	6
Comportamiento del flujo en inyección (mm)	150	80	45
Envejecimiento (prueba de cataplasma) ¹¹⁾			
25 min 175 °C; HO cataplasma	3.2/100c	3.43/100c	3.5/100c
25 min 175 °C; H7 cataplasma	2.4/100c	2.57/95c	2.3/95c
25 min 175 °C; H21 cataplasma	2.3/100c	2.4/100c	2.2/100c
Resistencia de compresión F _{máx.} [MPa]			
25 min @ 175 °C	15	16	20
Escorrentía vertical ¹⁰⁾			
10 min @ 70 °C + 25 min @ 175°C	1	1	1
Estabilidad de almacenamiento Pa.s ¹²⁾			

(continuación)

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Inmediato	1400	8900	14800
24h/80 °C	7600	44900	92000
10 semanas VDA ¹³⁾	Válida	Válida	Válida
Prueba APGE	Válida	Válida	Válida

Notas:

- 5 1. Resina epoxi sólida a temperatura ambiente con base en bisfenol A, peso molecular (M_n) 1150, intervalo de fusión 65-74 °C
- 10 2. Poliéster que contiene grupos hidroxilo, peso molecular (M_n) 3500, índice de hidroxilo 30.5 mg KOH/g, punto de fusión 70 °C
3. Relleno de 2 componentes de mica moscovita y cuarzo
4. Tiza, molida o precipitada
- 15 5. Agente de soplado (esferas huecas de plástico "Expancel 091 DU 140", Akzo Nobel)
6. Acelerador finamente molido (aducto de amino sobre resina epoxi que contiene grupos epoxi y amina terciaria)
- 20 7. Diciandiamida
8. Sílice pirogénica CAB-O-SIL TS 720, Cabot
- 25 9. Polímero de acrilonitrilo/butadieno, 38 % de contenido de AN, parcialmente entrecruzado, tamaño promedio de partícula 0.1 mm
10. Calificación similar a las calificaciones escolares, escala 1-5 (1 = muy bueno, 5 = insatisfactorio)
- 30 11. Ensayo de cataplasma: "cataplasma húmedo" de acuerdo con D 47 1165 Peugeot-Citroen resistencia al cizallamiento por tracción sobre acero de límite elástico de 1.8 mm de altura, galvanizado por inmersión en caliente, en el que c = rotura cohesiva, a/c = rotura adhesiva/cohesiva con porcentaje de cohesión fracción, H0 = valor inicial (no envejecido), H7 = prueba de cataplasma de 7 días, H14 = prueba de cataplasma de 14 días,
12. Viscosimétricamente con medición de oscilación entre 80 °C y 140 °C
- 35 13. Prueba de diseño tipo intercalado de espuma estructural y lámina de acero de acuerdo con VDA (Verband Der Automobilindustrie e.V.), "Válida" indica que los requisitos de prueba pasaron, "No válida" los requisitos de prueba fallaron.
- 40 Debido a la buena estabilidad de forma y al almacenamiento de las composiciones sin curar y su falta de pegajosidad superficial, las partículas granulares se pueden fabricar a partir de dichas composiciones con buena forma y estabilidad de almacenamiento y se pueden procesar en objetos moldeados sin problema en las máquinas de moldeo por inyección estándar. En comparación con las composiciones de la técnica anterior, los objetos moldeados curados muestran propiedades mecánicas comparativamente buenas y propiedades de corrosión mejoradas, particularmente en pruebas de envejecimiento de acuerdo con la prueba APGE (30 ciclos) de Ford Motor Company.
- 45 Un ciclo APGE consta de 15 minutos de inmersión en agua salada (solución salina al 5%), seguido de 1 hora y 45 minutos de secado por goteo a temperatura ambiente, seguido de 22 horas de almacenamiento a 50 °C y 90 % de humedad relativa. Las composiciones de la técnica anterior exhiben valores peores en la prueba APGE.

REIVINDICACIONES

1. Una composición espumable que comprende
 - a. una o más resinas epoxi;
 - b. uno o más agentes de curado;
 - c. uno o más agentes de expansión; y
 - d. uno o más poliésteres, presentes en una cantidad de 0.1 % en peso a 20 % en peso, con base en el peso total de la composición espumable, en el que al menos uno de dichos uno o más poliésteres posee grupos hidroxilo y tiene un índice de hidroxilo entre 50 y 10 mg KOH/g, estando la composición presente como partículas granuladas o como un objeto moldeado.
2. La composición espumable de la reivindicación 1, en la que al menos uno de dichos uno o más poliésteres es un poliéster polioliol, preferiblemente un poliéster polioliol cristalino.
3. La composición espumable de la reivindicación 1 o 2, que comprende adicionalmente al menos un agente de flexibilización/endurecimiento seleccionado del grupo que consiste en cauchos sólidos de copolímero de isopreno, cauchos sólidos de copolímero de butadieno, cauchos sólidos de copolímero de isopreno-acrilonitrilo parcialmente entrecruzados y cauchos sólidos de copolímero de butadieno-acrilonitrilo parcialmente entrecruzados.
4. La composición espumable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los poliésteres están presentes en una cantidad total de 0.1 % en peso a 10 % en peso, preferiblemente de 1 a 8 % en peso, con base en el peso total de la composición espumable.
5. Una composición espumable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende
 - a) resinas epoxi sólidas 2 a 60 % en peso;
 - b) poliésteres 1 a 20 % en peso
 - c) cauchos sólidos 0 a 15 % en peso;
 - d) diluyentes reactivos 0 a 15 % en peso;
 - e) agentes de curado y aceleradores 1.5 a 5 % en peso;
 - f) agentes de expansión 0.1 a 5 % en peso;
 - g) cargas micáceas 0 a 40 % en peso;
 - h) cargas adicionales 5 a 40 % en peso;
 - i) fibras 0 a 30 % en peso; y
 - j) pigmentos 0 a 1 % en peso;
- en la que la suma de todos los ingredientes es 100 % en peso.
6. Una espuma obtenida calentando y curando la composición espumable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Un material compuesto conformado por un artículo sólido y la espuma de la reivindicación 6.
8. Un material compuesto conformado por al menos un componente metálico y la espuma de la reivindicación 6, en el que dicha espuma está adherida a al menos una superficie de dicho componente metálico.
9. Un proceso para fabricar un objeto moldeado expandible, curable térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:
 - a. mezclar los ingredientes de la composición espumable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 a temperaturas por debajo de 110°C, preferiblemente entre 80 y 95 °C;
 - b. extrudir la composición espumable a temperaturas por debajo de 110 °C, preferiblemente entre 80 y 95 °C, y granular, opcionalmente sobre una correa metálica enfriada, para formar gránulos;
 - c. enfriar los gránulos;
 - d. opcionalmente almacenar los gránulos, preferiblemente en contenedores, bolsas grandes, bidones o sacos;
 - e. alimentar los gránulos en una máquina de moldeo por inyección;

- f. fundir los gránulos a temperaturas por debajo de 110 °C para formar una masa fundida e inyectar la masa fundida en un molde que tiene una forma predeterminada de una máquina de moldeo por inyección para formar dicho objeto moldeado expandible, curable térmicamente; y
- g. enfriar el objeto moldeado y expulsar el objeto moldeado fuera del molde.