

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 680**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

B62D 29/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2021 PCT/EP2021/076771**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2022 WO22069532**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2021 E 21783000 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024 EP 4222204**

54 Título: **Composiciones de relleno bombeables y termo-expandibles con tiempo abierto prolongado**

30 Prioridad:

30.09.2020 EP 20199280

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

29.01.2025

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.00%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**VOCI, ANTONIO;
HALTNER, SARA y
ROSENAU, CARL PHILIPP**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 994 680 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 de relleno bombeables y termo-expandibles con tiempo abierto prolongado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de relleno térmicamente espumante, bombeable y, en particular, se refiere a una composición de relleno térmicamente espumante, bombeable que es adecuada para formar un material aislante para bloquear el ruido durante el funcionamiento de un vehículo cuando se carga en secciones cerradas de miembros de la carrocería de un vehículo, como un pilar de un vehículo, y luego se espuma mediante el calor de un procedimiento de horneado.

Antecedentes

10 Hasta ahora, para mejorar las propiedades aislantes de los automóviles frente al ruido y, en particular, para bloquear el ruido del viento, se han utilizado poliuretanos bombeables de dos componentes y otros materiales que se espuman en una forma predeterminada de antemano y, a continuación, se insertan en secciones cerradas, como un pilar delantero (pilar A), un pilar central (pilar B), un pilar trasero (pilar C), un paso de rueda (carcasa del neumático) o un umbral lateral. Sin embargo, este procedimiento es difícil de aplicar en los OEM (por *Original equipment manufacturer* o fabricante de equipos originales) de automoción debido a las complejidades de los neumáticos de los equipos de aplicación y del procedimiento de aplicación. A algunas cavidades de área pequeña no se puede acceder con aplicadores.

20 Otro tipo de material de aislamiento/refuerzo es un deflector de piezas que puede aplicarse manualmente a una pieza de automóvil en estado no espumado y espumarse y expandirse durante el procedimiento de horneado del OEM. Estos deflectores termoplásticos incluyen productos comerciales como SikaBaffle 255 o SikaBaffle 450, que pueden expandirse hasta un 1000 a 2000 % de su volumen antes del espumado.

25 Otro tipo de material de aislamiento/refuerzo es un deflector de cinta, como el SikaBaffle 229, que presenta una expansión de volumen de aproximadamente el 800%. La desventaja de las tecnologías descritas de piezas o deflectores de cinta es que los materiales deben aplicarse manualmente. Las aplicaciones robotizadas son más deseables en los fabricantes de equipos originales.

30 Un nuevo enfoque para superar las dificultades asociadas a los deflectores aislantes previamente espumados consiste en utilizar materiales de deflectores bombeables que puedan aplicarse y dosificarse mediante una boquilla de inyección y, por tanto, puedan utilizarse fácilmente "según los requerimientos". Por ejemplo, el documento EP3281970 divulga unas composiciones de relleno térmicamente espumantes bombeables, basadas en combinaciones de una resina epoxi líquida y una resina de policloruro de vinilo y/o un polvo de resina acrílica. Estos materiales de relleno bombeables ofrecen la ventaja de que pueden aplicarse según sea necesario utilizando equipos de inyección convencionales y pueden expandirse para proporcionar espuma con buena resistencia física, alta expansión y buena adherencia sobre sustratos metálicos aceitados. Sin embargo, una vez que la composición de relleno se aplica sobre el sustrato, queda expuesta a la humedad y el material puede absorber la humedad hasta que finalmente se cura. El tiempo transcurrido entre la aplicación y el curado se denomina tiempo abierto. El agua absorbida en el producto puede influir negativamente en la expansión de estas composiciones. La presente solicitud aborda estos problemas.

Descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente solicitud se dirige a una composición de relleno térmicamente espumante, bombeable que comprende:

- 40 – una resina epoxi líquida, preferiblemente en una cantidad de 8 a 30 % en peso, 10 a 25 % en peso, preferiblemente 15 a 20 % en peso, basada en el peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable;
- una resina de policloruro de vinilo y/o polvo de resina acrílica, preferiblemente una resina de policloruro de vinilo; preferiblemente 5 a 40 % en peso, 8 a 30 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, basado en el peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable;
- 45 – un agente espumante, preferiblemente 1 a 10 % en peso, 2 a 8 % en peso, preferiblemente 3 a 6 % en peso, basado en el peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable; y
- 1 a 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable, de al menos una sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C.

50 La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable comprende de 1 a 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable, de al menos una sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C.

55 Sorprendentemente se encontró que la mencionada sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C en la cantidad indicada conduce a valores de expansión más altos después del almacenamiento en humedad. Cantidades inferiores al 1 % en peso conducen a valores de expansión insuficientes. Esto se observa, por ejemplo, en la comparación del Ej. 1-Ej.3 frente al Ej.4-Ej.9, frente al Ej.10-Ej.11 respectivamente.

Diferentes iones metálicos, así como diferentes ácidos grasos, respectivamente carbonato cálcico recubierto con ácido esteárico, no conducen a valores de expansión suficientes tras el almacenamiento en condiciones de humedad, como se observa por ejemplo en la comparación de Ej.4-Ej.11 vs. Ej.12-Ej.17.

5 Preferentemente, la al menos una sal de calcio o de zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C se selecciona del grupo formado por sal de calcio de un ácido graso saturado que contiene 16 átomos de C, sal de calcio de un ácido graso insaturado que contiene 16 átomos de C, sal de calcio de un ácido graso saturado que contiene 18 átomos de C, sal de calcio de un ácido graso insaturado que contiene 18 átomos de C, sal de zinc de un ácido graso saturado que contiene 16 átomos de C, sal de zinc de un ácido graso insaturado que contiene 16 átomos de C, sal de zinc de un ácido graso saturado que contiene 18 átomos de C y sal de zinc de un ácido graso insaturado que contiene 18 átomos de C.

Más preferentemente, la al menos una sal de calcio o de zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C se selecciona del grupo que consiste en sal de calcio del ácido palmítico, sal de calcio del ácido palmitoleico, sal de calcio del ácido sapiénico, sal de calcio del ácido esteárico, sal de calcio del ácido oleico, sal de calcio del ácido elaídico, sal de calcio del ácido vaccénico, sal de calcio del ácido linoleico, sal de calcio del ácido linoelaídico, sal de calcio del ácido α -linoleico, sal de zinc del ácido palmítico, sal de zinc del ácido palmitoleico, sal de zinc del ácido sapiénico, sal de zinc del ácido esteárico, sal de zinc del ácido oleico, sal de zinc del ácido elaídico, sal de zinc del ácido vaccénico, sal de zinc del ácido linoleico, sal de zinc del ácido linoelaídico y sal de zinc del ácido α -linoleico.

20 Del modo más preferido, la al menos una sal de calcio o de zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C se selecciona del grupo que consiste en sal de calcio de ácido palmítico, sal de calcio de ácido esteárico, sal de calcio de ácido oleico, sal de calcio de ácido linoleico, sal de zinc de ácido palmítico, sal de zinc de ácido esteárico, sal de zinc de ácido oleico y sal de zinc de ácido linoleico.

25 Del modo más preferido, la al menos una sal de calcio o de zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C, se selecciona del grupo que consiste en sal de calcio de ácido esteárico y sal de zinc de ácido esteárico, más preferentemente sal de calcio de ácido esteárico.

30 Puede ser ventajoso que la al menos una sal de calcio o de zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C sea una sal metálica de calcio. Preferentemente se selecciona del grupo que consiste en sal de calcio del ácido palmítico, sal de calcio del ácido esteárico, sal de calcio del ácido oleico y sal de calcio del ácido linoleico, más preferentemente sal de calcio del ácido esteárico. Esto es ventajoso con respecto a una estructura de poros cerrada y sin pliegues del material de relleno espumado tras el almacenamiento en condiciones de humedad, como se observa en la tabla 3, por ejemplo en la comparación de Ej.4-Ej.9 frente a Ej.10-Ej.11.

35 También puede ser ventajoso si la al menos una sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C es una sal metálica de zinc. Se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sal de zinc del ácido palmítico, sal de zinc del ácido esteárico, sal de zinc del ácido oleico y sal de zinc del ácido linoleico, más preferentemente sal de zinc del ácido esteárico.

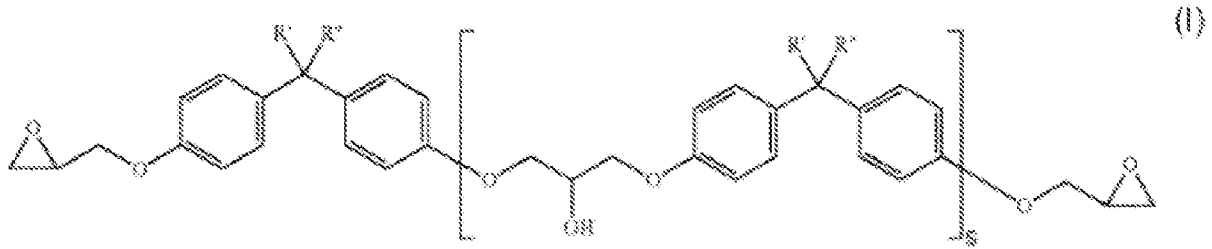
Esto es ventajoso con respecto a los valores de expansión más elevados tras el almacenamiento en condiciones de humedad, como puede verse en la tabla 3, por ejemplo en la comparación de Ej.10-Ej.11 frente a Ej.4-Ej.9.

40 Preferiblemente, la cantidad de sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C, basada en el peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable, es de 1.25 a 4 % en peso, preferiblemente de 1.5 a 3 % en peso, más preferiblemente de 1.75 a 2.5 % en peso, más preferiblemente de 1.85 a 2.25 % en peso.

Esto es ventajoso con respecto a los valores de expansión más altos después del almacenamiento de humedad como se ve en la tabla 3.

45 La resina epoxi líquida es un material que es líquido o al menos fluido a temperatura ambiente (23 °C). Los poliepóxidos que son conocidos por el experto en la materia como "diluyentes reactivos" también se denominan en el presente documento resinas epoxi líquidas.

Las resinas epoxi líquidas adecuadas para su uso en la composición inventiva incluyen resinas líquidas de la fórmula (I)



donde R' y R'' son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y s tiene un valor medio de 0 a 1. Se da preferencia a las resinas líquidas de la fórmula (I) en las que el índice s tiene un valor medio inferior a 0.2.

5 Las resinas epoxi líquidas de la fórmula (I) son éteres de diglicidilo de bisfenol A, bisfenol F y bisfenol A/F, donde A representa acetona y F formaldehído, que sirven como reactivos para la preparación de estos bisfenoles. Por consiguiente, una resina líquida de bisfenol A tiene grupos metilo, una resina líquida de bisfenol F átomos de hidrógeno y una resina líquida de bisfenol A/F tanto grupos metilo como átomos de hidrógeno, como R' y R'' en la fórmula (I). En el caso del bisfenol F, también es posible la presencia de isómeros posicionales, especialmente derivados de 2,4'- y 2,2''-hidroxifenilmetano.

10 Tales resinas epoxi líquidas están disponibles comercialmente, por ejemplo como Araldite® GY 204, Araldite® GY 250, Araldite® GY 260, Araldite® GY 281, Araldite® GY 282, Araldite® GY 285, Araldite® PY 304, Araldite® PY 720 (de Huntsman); D.E.R.® 330, D.E.R.® 331, D.E.R.® 332, D.E.R.® 336, D.E.R.® 354, D.E.R.® 351, D.E.R.® 352, D.E.R.® 356 (de Dow); Epikote® 162, Epikote® 827, Epikote® 828, Epikote® 158, Epikote® 862, Epikote® 169, Epikote® 144, Epikote® 238, Epikote® 232, Epikote® 235 (de Hexion), Epalloy® 7190, Epalloy® 8220, Epalloy® 8230, Epalloy® 7138, Epalloy® 7170, Epalloy® 9237-70 (de CVC), Chem Res® E 20, Chem Res® E 30 (de Cognis), Beckopox® EP 116, Beckopox® EP 140 (de Cytec), Epiclon EXA-4850 (de Sun Chemical).

15 Otras resinas epoxi líquidas adecuadas son los productos de glicidilización de derivados de dihidroxibenceno como el resorcinol, la hidroquinona y el catecol; otros bisfenoles o polifenoles como bis(4-hidroxi-3-metilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano (bisfenol C), bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxi-fenil)propano, hidroxi-3-terc-butil-fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B), 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 3,4-bis(4-hidroxifenil)hexano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol Z), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol P), 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 4,4'-dihidroxi-difenilo (DOD), 4,4'-dihidroxi-benzofenona, bis(2-hidroxinaftil-1-il)metano, bis(4-hidroxinaftil-1-il)metano, 1,5-dihidroxi-naftaleno, tris(4-hidroxifenil)metano, hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)éter, bis(4-hidroxifenil)sulfona; productos de condensación de fenoles con formaldehído que se obtienen en condiciones ácidas, como los novolacs de fenol o los novolacs de cresol aminas aromáticas, como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina (MDA), 4,4'-metilendifenildi(N-metil)amina, 4,4'-[1,3-fenilenbis(1-metiletilideno)]bis-anilina (bis-anilina P), 4,4'-[1,3-fenilenbis(1-metiletilideno)]bis-anilina (bis-anilina M).

20 En otra realización, la resina epoxi líquida es un poliepóxido alifático o cicloalifático, por ejemplo éter de diglicidilo; un éter de glicidilo de un diol de C2 a C3 saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, polipropilenglicol, dimetilolciclohexano, neopentilglicol; un éter de glicidilo de un poliol trifuncional o tetrafuncional, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta, como el aceite de ricino, el trimetilolpropano, el trimetiloetano, el pentaeritritol, el sorbitol o el glicerol, y el glicerol alcoxilado o el trimetilolpropano alcoxilado; una resina líquida de bisfenol A, F o A/F hidrogenado, o los productos de glicidilización del bisfenol A, F o A/F hidrogenado; un derivado de N-glicidilo de amidas o bases nitrogenadas heterocíclicas, como el cianurato de triglicidilo y el isocianurato de triglicidilo, y los productos de reacción de la epiclorhidrina y la hidantoína.

25 Las resinas epoxi líquidas alifáticas o cicloalifáticas están, por ejemplo, disponibles comercialmente como Araldite® DY-C, Araldite® DY-F, Araldite® DY-H, Araldite® DY-T, Araldite® DY 0397, Araldite® DY 3601 (de Huntsman), D.E.R.® 732, D.E.R.® 736 (de Dow); Heloxy® BD, Heloxy® HD, Heloxy® TP, Epikote® 877 (de Hexion), Beckopox® EP 075 (de Cytec). También pueden utilizarse mezclas de poliepóxidos alifáticos o cicloalifáticos y epóxidos aromáticos de la fórmula (I), en particular mezclas de éteres de diglicidilo de bisfenol A, bisfenol F y bisfenol A/F y éteres de diglicidilo de α,ω -alcanodiolos, en los que los α,ω -alcanodiolos tienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono. Tales mezclas son comercialmente disponibles por ejemplo de Dow como D.E.R. 358.

30 En otra realización, la resina líquida epoxi es un poliepóxido que ha sido preparada por la oxidación de olefinas, por ejemplo de la oxidación de vinilciclohexeno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno, ciclododecadieno, ciclododecatrino, isopreno, 1,5-hexadieno, butadieno, polibutadieno o divinilbenceno.

ES 2 994 680 T3

La resina líquida epoxi es preferentemente una resina líquida de la fórmula (I) como se ha descrito antes, más preferentemente las versiones de esta descritas como las preferidas antes.

Una resina epoxi líquida particular preferida en el contexto de la presente solicitud es una resina epoxi basada en bisfenol A éter de glicidilo que tiene un peso equivalente epoxi de 156 a 250 g/eq, como D.E.R.® 331 de Dow.

- 5 Las resinas epoxi líquidas son preferentemente incluidas en la composición en una cantidad de 5 a 40 % en peso basada en el peso total de la composición. En una realización preferida, la resina epoxi líquida se incorpora a la composición en una cantidad de 8 a 30 % en peso, de 10 a 25 % en peso y, en particular, de 15 a 20 % en peso.

10 La resina de policloruro de vinilo (PVC) en la composición de la presente solicitud puede ser un homopolímero o un copolímero de policloruro de vinilo, preferiblemente un copolímero de policloruro de vinilo. Si el policloruro de vinilo es un copolímero, comprende preferentemente ésteres de vinilo, como acetato de vinilo o propionato de vinilo, como comonomero del cloruro de vinilo. La cantidad del comonomero oscila preferentemente entre el 1 y el 25%, más típicamente entre el 2 y el 20%, el 2 y el 15%, el 2 y el 10% y más preferentemente entre el 3 y el 7%, en relación con el peso total del copolímero.

15 Un homopolímero de PVC adecuado en el contexto de la presente solicitud es Formolon KVH de Formosa. Un copolímero de PVC especialmente adecuado en el contexto de la presente solicitud es Formolon F40. también de Formosa.

20 El polvo de resina acrílica, que puede utilizarse en lugar o además de la resina de policloruro de vinilo, no está particularmente limitado, salvo que es preferiblemente sólido a temperatura ambiente (23 °C). Más preferiblemente, el polvo de resina acrílica tiene una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de 50 °C a 120 °C y aún más preferiblemente en el intervalo de 70 °C a 90 °C. La temperatura de transición vítrea se determina por medio de DSC. Además, se prefiere que el polvo de resina acrílica sea capaz de formar un plastisol.

25 La resina acrílica en el polvo de resina acrílica puede ser un homopolímero o un copolímero. Una resina acrílica preferida es una resina basada en metilmetacrilato, como las disponibles como Dianal LP-3106 o Dianal LP-3202 de Dianal America Inc. Otra resina acrílica disponible comercialmente que puede utilizarse con ventaja en la presente solicitud es Kane Ace U506 de Kaneka.

La resina o resinas de policloruro de vinilo y/o el polvo o polvos de resina acrílica se incluyen adecuadamente en la composición en una cantidad que oscila entre 5 y 40 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 8 a 30 % en peso y más preferiblemente en una cantidad entre 10 y 20 % en peso.

30 Como tercer ingrediente obligatorio, la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la invención comprende un agente espumante. Como agente espumante para su uso en la invención, puede utilizarse cualquier sustancia en la medida en que se descomponga por calentamiento para generar un gas. Como agentes espumantes adecuados pueden mencionarse compuestos azoicos tales como azodicarbonamida, compuestos nitrosos tales como N,N-dinitrosopentametilentramina y derivados de hidrazina tales como difenilsulfona-3,3'-disulfhidrazida. Estos agentes espumantes pueden utilizarse como un tipo o como una mezcla de dos o más tipos de estos. En el contexto de la presente solicitud, la diciandiamida es particularmente preferida como al menos parte del agente espumante, porque el producto de degradación de este (amoníaco) puede ayudar al curado y la reticulación de la resina epoxi líquida.

35 La cantidad del agente espumante en la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la invención está típicamente en el intervalo de 1 a 10 % en peso, 2 a 8 % en peso y preferentemente en el intervalo de 3 a 6 % en peso.

40 La característica "bombeable" de la composición de relleno térmicamente espumante de la presente solicitud se entiende de tal manera que a temperatura ambiente (20 °C) el relleno tiene una viscosidad que es adecuada para el bombeo y preferiblemente tiene una viscosidad pastosa. La viscosidad de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable suele estar en el intervalo de 50 a 500 Pa.s y preferiblemente de 100 a 300 Pa.s, cuando se mide mediante un reómetro con placa calentable (MCR 301, AntonPaar) (separación 1000 pm, diámetro de la placa de medición: 25 mm (placa/placa), deformación 0.01-10 % a 5 Hz, temperatura: 20 °C). Si la viscosidad es inferior a 50 Pa.s, es más fácil que se produzca goteo y no se puede mantener suficientemente la forma durante el procesamiento. Si, por el contrario, la viscosidad es superior a 500 Pa.s, la capacidad de procesamiento del material se reduce considerablemente.

45 Además de los ingredientes mencionados anteriormente, la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable puede contener ingredientes adicionales.

50 En una realización preferida, la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable contiene un caucho, en particular un caucho sintético y preferiblemente un caucho sintético parcialmente reticulado. Ejemplos de cauchos parcialmente reticulados para su uso en la composición de relleno de la invención son preferiblemente cauchos de dieno parcialmente reticulados, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en caucho de copolímero de acrilonitrilo-isopreno (NIR), caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de copolímero de

estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR) y caucho de isopreno (IR). La reticulación puede ser el resultado de la adición de un agente reticulante, como el divinilbenceno o el azufre. La adición de un caucho proporciona las ventajas de unas propiedades reológicas mejoradas, resistencia al hundimiento, resistencia al lavado y una mayor expansión de volumen de la composición de relleno resultante.

- 5 El caucho se incorpora normalmente a la composición de relleno de la invención en cantidades del 1 al 20%, preferiblemente del 3 al 15 % en peso y más preferiblemente del 5 al 10 % en peso, en relación con el peso total de la composición.

10 Otro ingrediente que puede utilizarse con ventaja en la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la presente solicitud es un plastificante. Por lo tanto, la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la presente solicitud comprende preferentemente al menos un plastificante. La combinación de plastificantes de baja viscosidad y PVC y/o polvo de resina acrílica es ventajosa para un estado pastoso estable y ventajosa para proporcionar al material curado una buena resistencia física y buenos índices de expansión, especialmente tras el almacenamiento en condiciones de humedad.

15 Como plastificante puede utilizarse cualquier sustancia, siempre que el policloruro de vinilo pueda hincharse y disolverse en ella. Como plastificantes se mencionan, por ejemplo, ésteres de ftalato como ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de butilbencilo, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo (DIDP), ftalato de diisodécilo (DIDP), ftalato de diundeceno, ftalato de ditridecilo (DTDP), ftalato de diheptilo y glicolato de butilftalilbutilo; ésteres de ácidos alifáticos dibásicos, como el adipato de dioctilo, el adipato de didecilo y el sebacato de dioctilo; ésteres de ácido poliglicolbenzoico, como el dibenzoato de polioxietilenglicol y el dibenzoato de polioxipropilenglicol; ésteres de fosfato, como el fosfato de tributilo y el fosfato de tricresilo; hidrocarburos, como el difenilo sustituido con alquilo, el terfenilo sustituido con alquilo, el terfenilo parcialmente hidrogenado, el aceite de procesamiento aromático y el aceite de pila. Estos plastificantes pueden utilizarse por separado o como mezcla de dos o más tipos de estos. Entre los plastificantes mencionados, se prefieren en el contexto de la presente solicitud los ésteres de ftalato, en particular el ftalato de diisononilo (DIDP), el ftalato de ditridecilo (DTDP) y el ftalato de diisodécilo (DIDP).

- 25 Una cantidad adecuada de plastificante en el contexto de la presente solicitud es de 5 a 40 % en peso, preferentemente de 10 a 30 % en peso, de 15 a 25 % en peso y, en particular, de 10 a 20 % en peso, en relación con el peso total de la composición.

30 La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la presente solicitud contiene preferentemente también un agente de curado para la resina epoxi líquida. Como agente de curado, se utiliza preferentemente un agente de curado latente que proporciona curado por calentamiento y puede activarse normalmente a temperaturas de entre 80 y 250 °C. Ejemplos específicos del agente de curado latente incluyen diciandiamida, diaminodifenilsulfona, derivados de imidazol tales como 2-N-heptadecilimidazol, dihidrazida isoftálica, derivados de N,N-dialquiliurea, derivados de N,N-dialquiltiurea 25 y derivados de melamina. Estos agentes de curado pueden utilizarse independientemente o como una mezcla de dos o más de ellos dependiendo de las condiciones de curado y de sus propiedades. Un agente de curado particularmente preferido para su uso en el contexto de la presente solicitud es la diciandiamida. En una realización preferida, la diciandiamida se utiliza como único agente de curado epoxídico en la composición, ya que se ha observado que la combinación de resina epoxi líquida y la diciandiamida proporciona mezclas que son muy estables durante el almacenamiento.

40 La cantidad del agente de curado está preferentemente en el intervalo de 0.05 a 2.0 % en peso, 0.1 a 1.5 % en peso, 0.2 a 1.2 % en peso, 0.4 a 1.0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0.5 a 0.8 % en peso, en relación con el peso total de la composición. Se ha observado que un alto nivel de resina epoxi líquida combinado con una pequeña cantidad de agente de curado proporciona un material que se reticula en una medida adecuada una vez curado y proporciona buenas propiedades de adhesión sobre sustratos metálicos aceitados. Además, este sistema también proporciona una buena resistencia física.

45 Además de los ingredientes anteriormente mencionados, la composición de relleno espumante térmico bombeable de la presente solicitud comprende preferentemente un relleno, en particular un relleno inorgánico. Los rellenos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, carbonato de calcio, sílice, arcilla y cenizas volantes. Estos rellenos inorgánicos pueden utilizarse individualmente o como una mezcla de dos o más tipos de estos. También es posible utilizar más de una modificación de un relleno como, por ejemplo, diferentes modificaciones del carbonato de calcio.

50 La cantidad de rellenos y, en particular, de rellenos inorgánicos en el contexto de la presente solicitud no está particularmente limitada y depende de la viscosidad de la composición sin el relleno (es decir, una viscosidad más baja permite incorporar más relleno, mientras que una viscosidad más alta sin el relleno sólo permite incorporar una cantidad baja de relleno), manteniendo al mismo tiempo la composición bombeable. Así pues, la cantidad de relleno oscila normalmente entre el 10 y el 55 % en peso, preferiblemente entre el 15 y el 45 % en peso y más preferiblemente entre el 20 y el 35 % en peso, en relación con el peso total de la composición.

La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la presente solicitud puede contener además una cantidad adecuada de otros aditivos según sea necesario, por ejemplo, agentes que confieren tixotropía tales como bentonita orgánica, sílice pirógena, derivados de aceite de ricino, pigmentos tales como negro de humo, dióxido de

ES 2 994 680 T3

titanio, dióxido de zinc u otros pigmentos inorgánicos, agentes deshidratantes tales como óxido de calcio y gel de sílice en polvo y/o agentes estabilizadores de PVC.

5 La cantidad de estos aditivos adicionales no está particularmente limitada, sin embargo se prefiere que el contenido no exceda del 15 % en peso, más preferiblemente es del 10 % en peso o menos y aún más preferiblemente es del 8 % en peso o menos.

En una realización específicamente preferida de la presente solicitud, la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la presente solicitud comprende:

10 -1 a 5 % en peso, 1.25 a 4 % en peso, 1.5 a 3 % en peso, 1.75 a 2.5 % en peso, preferentemente 1.85 a 2.25 % en peso, basado en el peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de al menos una sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C, seleccionada preferentemente del grupo que consiste en sal de calcio de ácido palmítico, sal de calcio de ácido esteárico, sal de calcio de ácido oleico, sal de calcio del ácido linoleico, sal de zinc del ácido palmítico, sal de zinc del ácido esteárico, sal de zinc del ácido oleico y sal de zinc del ácido linoleico, más preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en sal de calcio del ácido esteárico y sal de zinc del ácido esteárico, más preferiblemente sal de calcio del ácido esteárico,

15 - 8 a 30 % en peso, 10 a 25 % en peso, preferiblemente 15 a 20 % en peso de una resina epoxi líquida, preferiblemente una resina líquida de la fórmula (I);

- 5 a 40 % en peso, 8 a 30 % en peso, preferentemente 10 a 20 % en peso, de resinas de policloruro de vinilo y/o polvo de resina acrílica, preferentemente resinas de policloruro de vinilo;

20 - 1 a 20%, 3 a 15% en peso, preferiblemente 5 a 10% en peso, de un caucho, preferiblemente un caucho sintético, más preferiblemente un caucho de dieno;

- 1 a 10 % en peso, 2 a 8 % en peso, preferiblemente 3 a 6 % en peso, de un agente espumante;

-5 a 40 % en peso, 10 a 30 % en peso, 15 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, de un plastificante, preferiblemente ésteres de ftalato;

25 - 0.05 a 2.0 % en peso, 0.1 a 1.5 % en peso, 0.2 a 1.2 % en peso, 0.4 a 1.0 % en peso, preferiblemente

- 0.5 a 0.8 % en peso, de un agente de curado, preferentemente un agente de curado latente;

- 10 a 55 % en peso, 15 a 45 % en peso, preferiblemente 20 a 35 % en peso, de rellenos, preferiblemente rellenos inorgánicos.

Los porcentajes en peso mencionados se basan en el peso total de la composición.

30 La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la invención puede producirse mezclando los ingredientes mencionados anteriormente mediante un mezclador. El tipo de mezclador a utilizar no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, diversos mezcladores como un mezclador planetario y una amasadora.

35 En un segundo aspecto, la invención se dirige a un relleno espumado que se puede obtener calentando la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable, descrita anteriormente, a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente espumante. Preferiblemente, la temperatura a la que se calienta la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable no debe exceder de 210 °C y, en particular, debe estar en el intervalo de 140 a 200 °C y más preferiblemente de 155 a 200 °C. Preferiblemente, la composición se calienta durante 10 a 60 min, preferiblemente de 15 a 15 min, más preferiblemente de 20 a 40 min, a la temperatura antes mencionada.

40 Además, se prefiere que el material de relleno espumado tenga una expansión de 400% a 1000%, preferiblemente de 450% a 900%, en relación con su volumen en el estado no espumado, después del almacenamiento en condiciones de humedad (3 d 40 °C, 99% de humedad relativa) si se cura a una temperatura UB de 160 °C durante 25 min, preferiblemente como se describe en la sección experimental; y/o una expansión del 300% al 1000%, preferiblemente del 320% al 900%, más preferiblemente del 340% al 900%, en relación con su volumen en el estado no espumado, después del almacenamiento en condiciones de humedad (3 d 40 °C, 99% de humedad relativa) si se cura a una

45 temperatura OB de 200 °C durante 40 min, preferiblemente como se describe en la sección experimental.

50 La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable puede utilizarse con ventaja para aplicarse (por ejemplo, por extrusión) robóticamente en espacios cerrados y expandirse en ellos para proporcionar una espuma que aisle del ruido. Por lo tanto, en un aspecto la presente invención también se dirige a un uso de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable como se ha descrito anteriormente como material de relleno para espacios cerrados y en particular como material de relleno para espacios cerrados en partes de vehículos. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable es utilizada adecuadamente para la formación de una pared de aislamiento en los espacios cerrados en los que el ruido, como un ruido de viento, se presenta durante el

funcionamiento de un coche. Tales espacios cerrados incluyen en particular un pilar delantero (pilar A), un pilar central (pilar B), un pilar trasero (pilar C), un paso de rueda (carcasa de neumático) y un umbral lateral.

La presente solicitud, en otra realización, está dirigida a un procedimiento para rellenar un espacio cerrado que comprende los pasos de

- 5
- aplicar una composición de relleno térmicamente espumante, bombeable como la descrita anteriormente en un espacio cerrado, y
 - b) calentar el espacio cerrado con la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente espumante para espumar el relleno.

10 Preferiblemente, la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable, en el paso b) se calienta a una temperatura de 140 a 200 °C y más preferiblemente de 155 a 200 °C. Preferiblemente, la composición se calienta de 10 a 60 min, preferiblemente de 15 a 15 min, más preferiblemente de 20 a 40 min, a la temperatura antes mencionada.

15 Preferiblemente, después del paso a) la composición de relleno bombeable térmicamente espumante, aplicada se expone durante más de 2 días, más de 10 días, más preferiblemente más de 30 días, a una temperatura de 230 °C y 280% de humedad relativa, más preferiblemente a una temperatura de 240 °C y 290% de humedad relativa, antes de realizar el paso b).

Para las realizaciones preferidas de la composición de relleno térmicamente espumante bombeable y el espacio cerrado en este método se aplican análogamente las afirmaciones antes mencionadas

20 Dado que el procedimiento es particularmente útil en la fabricación de automóviles, para el procedimiento se prefiere que el espacio cerrado sea un espacio cerrado en una pieza de vehículo. Además, se prefiere que el espacio cerrado tenga una superficie metálica y, en particular, una superficie metálica aceitosa.

En una realización adicional, la presente solicitud se dirige a una pieza de vehículo que se puede obtener mediante el procedimiento descrito anteriormente.

25 La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la presente solicitud proporciona buenos índices de expansión tras el almacenamiento en humedad y, por lo tanto, mejora significativamente la aspereza por vibración acústica en un vehículo.

Ejemplos

30 Cada ingrediente fue compuesto de acuerdo con la cantidad de composición mostrada en la Tabla 1 (Formulación base). La premezcla contiene un 12.9% en peso de caucho de estireno-butadieno, 26.8 % en peso de plastificante DIDP, 39.9 % en peso de relleno de carbonato de calcio y 20.4 % en peso de resina epoxi líquida (basada en bisfenol A/epiclorhidrina con un peso equivalente de epoxi de 180 a 190 g/eq). Para las composiciones Ej.2-Ej.17 mostradas en la tabla 3, la cantidad indicada de sal metálica o carbonato de calcio recubierto se añadió eliminando la cantidad correspondiente de carbonato de calcio de la formulación base. Por ejemplo, para la composición Ej.8, se añadió a la formulación base 2.0 % en peso de CaSt, basándose en la cantidad total de la formulación base. Al mismo tiempo, a la formulación base se eliminó 2.0 % en peso de carbonato de calcio de la formulación base. Por lo tanto, la composición Ej.8 contiene un 0.5 % en peso de carbonato de calcio y un 2.0 % en peso de CaSt, ambos basados en el peso total de la composición Ej.8.

	Formulación de base
Premezcla	66
Plastificante DIDP	4.2
Estabilizador de PVC	1.5
Coestabilizador de PVC	1
Epoxi líquido DER 331	5.0
Copolímero de PVC	15
Agente espumante	3.2
Diciandiamida	0.6
Óxido de zinc	1.0
Carbonato de calcio	2.5

Tabla 1. Todas las cantidades están en partes en peso

CaSt	Sal de calcio de ácido esteárico, Ligastar CA 350, Peter Greven (Alemania)
NaSt	Sal de sodio de ácido esteárico, Herwemag S, Herwe (Alemania)
MgSt	Sal de magnesio de ácido esteárico, Herwemag S, Herwe (Alemania)
AlSt	Sal de aluminio de ácido esteárico, Ligastar AL TR, Peter Greven (Alemania)
ZnSt	Sal de zinc de ácido esteárico, Herwemag S, Herwe (Alemania)
CaLa	Sal de calcio de ácido láurico, Ligastab CAL, Peter Greven (Alemania)
Ca C12-C18	Jabón de calcio, C12-C18, Ligaphob CA6 Plus, Peter Greven (Alemania)
CaCo ₃ C	Carbonato de calcio recubierto con ácido esteárico, Winnofil S.P.T., Solvay

Tabla 2

Se evaluó el cambio de volumen de las composiciones de relleno pastoso obtenidas bajo diferentes condiciones de horneado.

Expansión en %.

- 5 La expansión se cuantifica para cada muestra midiendo la densidad de una perla de material de prueba con un radio aproximado de 5 mm y una longitud de 50 mm antes y después de la expansión. Las densidades se determinaron según la norma DIN EN ISO 1183 utilizando el procedimiento de inmersión en agua (principio de Arquímedes) en agua desionizada y una balanza de precisión para medir la masa. Para comprobar la expansión (expansión inicial) antes del almacenamiento en húmedo, los materiales de ensayo se expandieron a 160 °C durante 25 minutos (UB por under bake o bajo horneado), 180 °C durante 20 minutos (NB por normal bake u horneado normal) y 200 °C durante 40 minutos (OB = over bake o sobre horneado), respectivamente.

- 10 Paralelamente, las muestras se almacenaron durante 3 días a 40 °C con una humedad relativa del 99% (3 días 40 °C/99 % humedad relativa). A continuación, las muestras almacenadas se almacenaron durante 1 hora a 23 °C con una humedad relativa del 50% y se determinó la expansión (expansión tras 3 d 40 °C 99 % HR). Los materiales de prueba también se expandieron a 160 °C durante 25 minutos (horneado inferior a 20 = UB), 180 °C durante 20 minutos (horneado normal = NB) y 200 °C durante 40 minutos (sobre horneado = OB), respectivamente.

	Sal de metal	Cantidad (en peso)	B*	OPS**	Expansión inicial [%]			Expansión [%] después de 3 d 40 °C 99%		
					UB	NB	OB	UB	NB	OB
Ej. 1	ninguna	ninguna	no	no	861	840	761	311	332	310
Ej. 2	CaSt	0.5	si	no	805	340	823	374	677	240
Ej. 3	CaSt	0.75	no	no	781	352	773	415	660	244
Ej. 4	CaSt	1.0	no	no	815	495	810	450	764	306
Ej. 5	CaSt	1.25	no	no	768	415	807	450	799	315
Ej. 6	CaSt	1.5	no	no	793	414	785	460	710	320
Ej. 7	CaSt	1.75	no	no	758	440	850	490	645	340
Ej. 8	CaSt	2.0	no	no	751	769	748	465	n.d.	380
Ej. 9	CaSt	2.5	no	no	755	450	772	490	685	340
Ej. 10	ZnSt	1.5	si	si	898	855	669	750	715	530
Ej. 11	ZnSt	2.0	si	si	810	839	643	790	760	595
Ej. 12	NaSt	2.0	no	no	657	629	506	247	244	154
Ej. 13	MgSt	2.0	no	no	757	695	574	307	286	198
Ej. 14	AlSt	2.0	no	no	840	734	553	273	303	267
Ej. 15	CaLa	2.0	no	no	721	743	638	376	334	252
Ej. 16	Ca C12-C18	2.0	no	no	697	669	589	175	161	150
Ej. 17	CaCo ₃ C	2.0	no	no	854	815	665	290	290	310

Tabla 3 n.d. no determinado, B* = pandeo, OPS** = estructura de poro abierto

- 20 Como se muestra en la Tabla 3, la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la invención muestra buenos valores de expansión tras el almacenamiento en humedad. Se observó además que las composiciones Ej. 10 y Ej. 11 que contienen ZnSt mostraban una estructura de poro abierto en la superficie de la composición curada tras la expansión después del almacenamiento en condiciones de humedad.

ES 2 994 680 T3

También se observó que las composiciones Ej. 2, Ej. 10 y Ej. 11 mostraban ligeras torsiones y distorsiones en el material expandido, lo que se conoce como "pandeo", tras la expansión después del almacenamiento en condiciones de humedad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de relleno térmicamente espumante, bombeable que comprende:

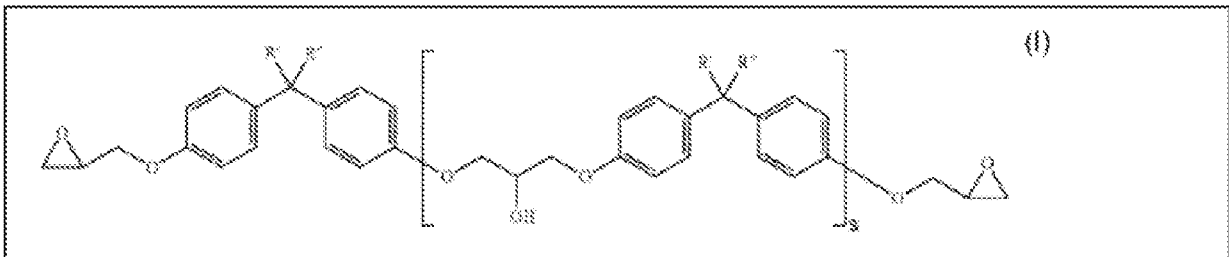
- una resina epoxi líquida, preferiblemente en una cantidad de 8 a 30 % en peso, 10 a 25 % en peso, preferiblemente 15 a 20 % en peso, en base al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable;
- 5 – una resina de policloruro de vinilo y/o polvo de resina acrílica, preferiblemente una resina de cloruro de polivinilo; preferiblemente 5 a 40 % en peso, 8 a 30 % en peso, 10 a 20 % en peso, en base al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable;
- un agente espumante, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, de 2 a 8 % en peso, preferiblemente de 3 a 6 % en peso, en base al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable; y
- 10 – 1 a 5 % en peso, en base al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable, de al menos una sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C.

2. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la reivindicación 1, en la que la cantidad de sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C es de 1.25 a 4 % en peso, preferiblemente de 1.5 a 3 % en peso, más preferiblemente de 1.75 a 2.5 % en peso, del modo más preferible de 1.85 a 2.25 % en peso, en base al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable.

3. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la reivindicación 1 o 2, en la que la sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C se selecciona del grupo que consiste en sal de calcio de ácido palmítico, sal de calcio de ácido esteárico, sal de calcio de ácido oleico y sal de calcio de ácido linoleico, preferentemente sal de calcio de ácido esteárico.

20 4. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de la reivindicación 1 o 2, en la que la sal de calcio o zinc de una AMS de ácido graso que contiene 16 átomos de C o 18 átomos de C se selecciona del grupo que consiste en sal de zinc de ácido palmítico, sal de zinc de ácido esteárico, sal de zinc de ácido oleico y sal de zinc de ácido linoleico, preferentemente sal de zinc de ácido esteárico.

25 5. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la resina epoxi líquida es de la fórmula (I)



donde R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y s tiene un valor medio de 0 a 1, preferentemente de menos de 0.2.

30 6. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprende además un caucho, preferiblemente un caucho sintético, más preferiblemente un caucho sintético parcialmente reticulado y más preferiblemente un caucho de dieno, preferiblemente en una cantidad del 1 al 20%, preferiblemente del 3 al 15 % en peso y más preferiblemente del 5 al 10 % en peso, en relación con el peso total de la composición.

35 7. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprende además al menos un plastificante, preferentemente ésteres de ftalato, preferentemente en una cantidad del 5 al 40% en peso, preferentemente del 10 al 30% en peso, del 15 al 25% en peso y en particular del 10 al 20% en peso, con respecto al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable.

40 8. La composición de relleno térmicamente espumante bombeable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprende además un agente de curado, preferentemente un agente de curado latente, más preferentemente diciandiamida, para la resina epoxi líquida, preferentemente en una cantidad de 0.05 a 2.0 % en peso, 0.1 a 1.5 % en peso, 0.2 a 1.2 % en peso, 0.4 a 1.0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0.5 a 0.8 % en peso, en base al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable.

45 9. La composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprende además uno o más rellenos, preferiblemente rellenos inorgánicos, preferiblemente en una cantidad de 10 a 55 % en peso, preferiblemente de 15 a 45 % en peso y más preferiblemente de 20 a 35 % en peso, en base al peso total de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable.

10. El relleno espumado obtenible calentando la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente espumante.
- 5 11. El relleno de la reivindicación 10 que tiene una expansión del 400% al 1000%, preferentemente del 450% al 900%, en relación con su volumen en el estado no espumado, después de un almacenamiento en condiciones de humedad durante 3 días a 40 °C con una humedad relativa del 99% si se cura a una temperatura de 160 °C durante 25 min; y una expansión del 300% al 1000%, preferentemente del 320% al 900%, más preferentemente del 340% al 900%, en relación con su volumen en el estado no espumado, después de un almacenamiento en condiciones de humedad durante 3 días a 40 °C con una humedad relativa del 99% si se cura a una temperatura de 200 °C durante 40 min,
- 10 medida como se define en la descripción.
12. Uso de la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como relleno para espacios cerrados, en particular como relleno para espacios cerrados en piezas de vehículos.
13. Un procedimiento para rellenar un espacio cerrado que comprende los pasos de
- 15 – insertar una composición de relleno térmicamente espumante, bombeable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en un espacio cerrado, y
- calentar el espacio cerrado con la composición de relleno térmicamente espumante, bombeable, a una temperatura superior a la temperatura de activación del agente espumante para espumar el relleno.
- 20 14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que el espacio cerrado es un espacio cerrado en una pieza de vehículo.
15. Una pieza de vehículo que se puede obtener por el procedimiento de las reivindicaciones 13 o 14.