

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 094**

51 Int. Cl.:  
**B32B 15/08** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08J 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00925122 .4**  
96 Fecha de presentación: **17.03.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1165314**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2002**

54 Título: **ELEMENTOS COMPUESTOS QUE CONTIENEN PRODUCTOS DE POLIADICIÓN DE POLIISOCIANATO.**

30 Prioridad:  
**30.03.1999 DE 19914420**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.01.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**BARTZ, Thomas;**  
**KNOBLAUCH, Georg;**  
**WILD, Heike;**  
**FORSTER, Heinz;**  
**MERTES, Jürgen;**  
**REESE, Hans-Juergen;**  
**RANK, Mathäus y**  
**HOHL, Karl-Werner**

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

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).

ES 2 373 094 T3

**DESCRIPCION**

Elementos compuestos que contienen productos de poliadición de poliisocianato

La invención se refiere a elementos compuestos correspondientes a la definición en la reivindicación 1, que presentan la siguiente estructura estratificada:

- 5 (i) 2 a 20 mm, preferentemente 5 a 20 mm, de modo especialmente preferente 5 a 10 mm de metal,
- (ii) 10 a 300 mm, preferentemente 10 a 100 mm de productos de poliadición de poliisocianato, obtenibles mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, en presencia de un 0,1 a un 50, preferentemente un 1 a un 20 % en volumen, referido al volumen de productos de poliadición de poliisocianato, de al menos un gas (c), así como, en caso dado, (d) catalizadores y/o (e) substancias auxiliares y/o aditivos,
- 10 (iii) 2 a 20 mm, preferentemente 5 a 20 mm, de modo especialmente preferente 5 a 10 mm de metal.

Por lo demás, la invención se refiere a procedimientos para la obtención de estos elementos compuestos y a su empleo.

15 Para construcción naval, a modo de ejemplo cascos de barco y cubiertas de bodega, puentes o edificios, se deben emplear piezas de construcción, que pueden soportar cargas considerables debidas a fuerzas externas. Tales piezas de construcción están constituidas, debido a estos requisitos, habitualmente por placas metálicas o soportes metálicos, que están reforzados mediante una correspondiente geometría o puntales apropiados. De este modo, cascos de barco de buques cisterna, debido a normas de seguridad, están constituidos habitualmente por un casco interno y un casco externo, estando constituido cada casco por placas de acero de 15 mm de grosor, que están unidas entre sí mediante puntales de acero de aproximadamente 2 m de longitud. Ya que estas placas de acero están expuestas a fuerzas considerables, tanto la envoltura de acero interna, como también la externa, están apuntaladas mediante elementos de refuerzo soldados. En estas piezas de construcción clásicas influyen negativamente tanto las cantidades considerables de acero, que se requieren, como también la obtención, que exige mucho tiempo y trabajo. Además, tales piezas de construcción presentan un peso considerable, de lo que resulta un tonELAJE de los barcos más reducido, y una demanda de combustible elevada. Adicionalmente, tales elementos de construcción clásicos a base de acero requieren mucho mantenimiento, ya que frecuentemente se deben proteger contra corrosión tanto la superficie externa, como también las superficies de las piezas de acero entre la envoltura externa e interna.

25 Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de desarrollar piezas de construcción que pueden soportar grandes cargas debidas a fuerzas externas, y pueden encontrar empleo, a modo de ejemplo, en construcción naval, puentes o edificios. Las piezas de construcción a desarrollar, también llamadas elementos compuestos, servirán como substitución de construcciones de acero conocidas, y presentarán en especial ventajas respecto a peso, proceso de obtención e intensidad de mantenimiento. En especial serán sencillos y rápidos de obtener los elementos compuestos con grandes dimensiones, y además serán aplicables debido a una estabilidad mejorada frente a hidrólisis.

30 Según la invención, este problema se soluciona mediante los elementos compuestos descritos inicialmente.

Los elementos compuestos según la invención, además de propiedades mecánicas extraordinarias, presentan en especial la ventaja de hacer accesibles también elementos compuestos con dimensiones muy grandes. Tales elementos compuestos, que son obtenibles mediante obtención del material sintético (ii) entre dos placas metálicas (i) y (iii), eran accesibles sólo con limitación hasta la fecha debido a la contracción del material sintético (ii) durante y tras su obtención. Debido a la contracción del material sintético (ii), es decir, de productos de poliadición de poliisocianato, se efectúa un desprendimiento parcial de material sintético (ii) de las placas metálicas (i) y/o (iii). No obstante, precisamente una adherencia lo más completa posible y muy buena del material sintético (ii) a las placas metálicas (i) y/o (iii) es de especial importancia para las propiedades mecánicas de tal elemento compuesto.

40 Mediante la reacción de (a) con (b) en presencia de (c) se evita sensiblemente la contracción de (ii), y con ella un desprendimiento parcial de (i) y/o (iii).

Como componente (c) para la obtención de (ii) se pueden emplear compuestos conocidos generalmente, gaseosos a una temperatura de 25°C y una presión de 1 bar, a modo de ejemplo aire, dióxido de carbono, nitrógeno, helio y/o neón. Preferentemente se emplea aire. El componente (c) es preferentemente inerte frente al componente (a), de modo especialmente preferente frente a los componentes (a) y (b), es decir, apenas se puede identificar, preferentemente en absoluto, una reactividad del gas frente a (a) y (b). El empleo del gas (c) se diferencia básicamente del empleo de agentes propulsores habituales para la obtención de poliuretanos espumados. Mientras que los agentes propulsores habituales se emplean en forma líquida, y durante la reacción se evaporan debido al

desprendimiento de calor, o bien, en el caso de agua, debido a la reacción con los grupos isocianato desprenden dióxido de carbono gaseoso, en la presente invención, el componente (c) se emplea ya en forma gaseosa.

5 Para la obtención de (ii) como (e) estabilizadores de espuma habituales, que son adquiribles comercialmente y son conocidos generalmente por el especialista, a modo de ejemplo copolímeros en bloques de polisiloxano-polioxilalquileño, por ejemplo Tegostab 2219 de la firma Goldschmidt. La fracción de estos estabilizadores de espuma en la obtención de (ii) asciende preferentemente a un 0,001 hasta un 10 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,01 a un 10 % en peso, en especial un 0,01 a un 2 % en peso, referido al peso de componentes (b), (e), y en caso dado (d), empleados para la obtención de (ii). El empleo de estos estabilizadores de espuma provoca la estabilización del componente (c) en la mezcla de reacción para la obtención de (ii).

10 La obtención de los elementos compuestos según la invención se lleva a cabo de tal manera que entre (i) y (iii) se obtienen productos de poliadición de poliisocianato (ii), habitualmente poliuretanos, que pueden presentar, en caso dado, estructuras de urea y/o isocianurato, mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos en presencia de un 1 a un 50 % en volumen, referido al volumen de productos de poliadición de poliisocianato, de al menos un gas (c), así como, en caso dado, (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos, que se adhieren a (i) y (iii).

Los productos de poliadición de poliisocianato se pueden designar productos compactos a pesar del empleo de (c), ya que no se forma un retículo de células llenas de gas.

20 La reacción se lleva a cabo preferentemente en un molde cerrado, es decir, en la carga con los componentes de partida para la obtención de (ii), (i) y (iii) se encuentran en un molde que se cierra tras la introducción completa de componentes de partida. Tras la reacción de componentes de partida para la obtención de (ii) se puede desmoldear el elemento compuesto.

25 Preferentemente se puede irradiar con arena las superficies de (i) y/o (iii), a las que se adhiere (ii) tras la obtención de elementos compuestos. Esta irradiación con arena se puede efectuar según procedimientos habituales. A modo de ejemplo, se puede irradiar las superficies con arena habitual bajo presión elevada, y, a modo de ejemplo, de este modo se pueden limpiar y raspar. Las instalaciones apropiadas para tal tratamiento son adquiribles comercialmente.

Mediante este tratamiento de superficies de (i) y (iii), que están en contacto con (ii) tras la reacción de (a) con (b) en presencia de (c), así como, en caso dado (d) y/o (e), conduce a una adherencia claramente mejorada de (ii) a (i) y (iii). La irradiación con arena se lleva a cabo preferentemente de manera directa antes de la introducción de componentes para la obtención de (ii) en el espacio entre (i) y (iii).

30 Las placas metálicas irradiadas con arena se pueden tratar previamente, en caso dado con agentes de imprimación habituales en la industria de construcción naval. Tales productos son generalmente a base de alquil-silicato, o imprimador con contenido elevado en cinc a base de epóxido o poliuretano, y en caso dado están modificados con alquitrán.

35 Tras el tratamiento preferente de las superficies de (i) y (iii), estas capas se fijan preferentemente en disposición apropiada, a modo de ejemplo en paralelo. La distancia se selecciona habitualmente de modo que el espacio entre (i) y (iii) presenta un grosor de 10 a 300 mm, preferentemente 10 a 100 mm. La fijación de (i) y (iii) se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante distanciadores. Los bordes del espacio intermedio se pueden hermetizar preferentemente de tal manera que el espacio entre (i) y (iii) se puede llenar precisamente con (a), (b) y (c), así como, en caso dado, (d) y/o (e), pero impide un derrame de estos componentes. El hermetizado se puede efectuar con láminas de material sintético o metal y/o placas metálicas habituales, que pueden servir también como distanciador.

Las capas (i) y (iii) se emplean como placas metálicas habituales, a modo de ejemplo placas de acero, con los grosores según la invención.

45 La carga del espacio entre (i) y (iii) se puede efectuar tanto en sentido vertical de (i) y (iii), como también en sentido horizontal de (i) y (iii).

La carga del espacio entre (i) y (iii) con (a), (b) y (c), así como, en caso dado, (d) y/o (e), se puede llevar a cabo con instalaciones de transporte habituales, preferentemente de manera continua, a modo de ejemplo máquinas de alta y baja presión, preferentemente máquinas de alta presión.

50 El rendimiento de transporte se puede variar en dependencia del volumen a cargar. Para garantizar un endurecimiento homogéneo de (ii), el rendimiento de transporte y la instalación de transporte se seleccionan de modo que el espacio a rellenar se puede cargar en el intervalo de 0,5 a 20 minutos con los componentes para la obtención de (ii).

Como capas (i) y (iii), habitualmente placas, se pueden emplear metales habituales, a modo de ejemplo hierro, acero habitual, todos los tipos de acero refinado, aluminio y/o cobre.

5 Tanto (i), como también (iii), se pueden emplear revestidos, a modo de ejemplo mordentados, esmaltados, y/o recubiertos con materiales sintéticos habituales, en la obtención de los elementos compuestos según la invención, a modo de ejemplo con los agentes de imprimación ya expuestos. Preferentemente se emplean (i) y (iii) sin revestir, y de modo especialmente preferente depurados mediante irradiación de arena habitual.

10 La obtención de productos de poliadición de poliisocianato (ii), habitualmente productos de poliuretano, y en caso dado de poliisocianurato, en especial elastómeros de poliuretano, mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos en presencia de (c), así como, en caso dado (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos, se ha descrito frecuentemente. La adición de agentes propulsores a los componentes de partida para la obtención de (ii) se evita preferentemente. Para evitar al máximo un proceso de espumado incontrolado, tanto los componentes de partida (b) y (c), así como, en caso dado, (d) y/o (e), como también las superficies de (i) y (iii), que entran en contacto con los componentes de reacción, estarán preferentemente secos.

15 El contenido en agua en la mezcla de reacción que contiene (a), (b), (c), y en caso dado (d) y/o (e), asciende preferentemente a un 0 hasta un 0,03 % en peso, en especial un 0 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. El contenido en agua, en especial en el componente (b), se puede ajustar de modo correspondiente, a modo de ejemplo mediante destilación.

20 Además es posible añadir a la mezcla de reacción compuestos que enlazan agua, e impiden de este modo una reacción de propulsión. Tales compuestos, a modo de ejemplo tamices moleculares, son conocidos generalmente. Por ejemplo se pueden emplear silicatos y oxazolidinas en forma apropiada, de modo preferente finamente distribuida. Estos compuestos se pueden añadir preferentemente en cantidades de un 0 a un 5, de modo especialmente preferente de un 1 a 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción, preferentemente al componente (b).

25 Las sustancias de partida (a), (b), (d) y (e) en el procedimiento según la invención se describen a continuación de manera ejemplar:

30 como isocianatos (a) entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos conocidos en sí, preferentemente diisocianatos, que se pueden haber biuretizado y/o isocianaturizado, en caso dado según procedimientos conocidos generalmente. En particular citense a modo de ejemplo: diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etil-tetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, diisocianatos de ésteres de lisina (LDI), 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,3- y/o 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4', 2,2'- y 2,4'-diclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 4,4', 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano (MDI), poliisocianatos de polifenilpolimetileno y/o mezclas que contienen al menos dos de los citados isocianatos. Además, en el procedimiento según la invención se pueden emplear di- y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, alofanato, carbodiimida, uretdiona y/o uretano. Preferentemente se emplean 2,4-, 2,2'- y/o 4,4'-MDI y/o poliisocianatos de polifenil-polimetileno, de modo especialmente preferente mezclas que contienen poliisocianatos de polifenil-polimetileno, y al menos uno de los isómeros de MDI.

45 Como (b) compuestos reactivos frente a isocianatos se pueden emplear, a modo de ejemplo, compuestos que presentan como grupos reactivos frente a isocianatos grupos hidroxilo, tiol y/o grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo polioles seleccionados a partir del grupo de polialcoholes de poliéter, polialcoholes de poliéster, polioéter-polioles, poliacetales que contienen grupos hidroxilo, y policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, o mezclas de al menos dos de los citados polioles. Estos compuestos presentan habitualmente una funcionalidad de 2 a 6, y un peso molecular de 400 a 8000, y son conocidos generalmente por el especialista.

50 A modo de ejemplo, como polialcoholes de poliéter, que son obtenibles según tecnología conocida mediante adición de óxidos de alquileo, entran en consideración, a modo de ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-, o bien 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno en sustancias iniciadoras habituales. Como sustancias iniciadoras se pueden emplear, a modo de ejemplo, compuestos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos conocidos, que contienen al menos uno, preferentemente 2 a 4 grupos hidroxilo y/o al menos uno, preferentemente 2 a 4 grupos amino. A modo de ejemplo, se pueden emplear como sustancias iniciadoras etanodiol, dietilenglicol, 1,2-, o bien 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, glicerina, trimetilolpropano, neopentilglicol, azúcares, a modo de ejemplo sacarosa, pentaeritrita, sorbitol, etilendiamina, propanodiamina, neopentanodiamina,

hexametildiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2-(etilamino)etilamina, 3-(metilamino)propilamina, dietilentriamina, dipropilentiamina y/o N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina.

5 Los óxidos de alquileo se pueden emplear aislados, de modo alternante sucesivamente, o como mezclas. Preferentemente se emplean óxidos de alquileo que conducen a grupos hidroxilo primarios en el poliol. Como polioles se emplean de modo especialmente preferente aquellos que se alcoxilaron al final del alcoxilado, y que presentan de este modo grupos hidroxilo primarios.

10 Se pueden obtener poliesterpolioles apropiados, a modo de ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polivalentes, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono. Los poliesterpolioles poseen preferentemente una funcionalidad de 2 a 4, en especial 2 a 3, y un peso molecular de 480 a 3000, preferentemente 600 a 2000, y en especial 600 a 1500.

Los elementos compuestos según la invención se obtienen preferentemente bajo empleo de polieterpolialcoholes como componente (b) para la reacción con los isocianatos, convenientemente aquellos con una funcionalidad media de 1 a 8, preferentemente 1,5 a 6, y un peso molecular de 400 a 8000.

15 El empleo de polialcoholes de poliéter ofrece ventajas considerables debido a una estabilidad mejorada de los productos de poliadición de poliisocianato frente a una disociación hidrolítica, y en base a la viscosidad más reducida, respectivamente en comparación con polialcoholes de poliéster. La estabilidad mejorada frente a hidrólisis es ventajosa en especial en el caso de un empleo en construcción naval. La viscosidad más reducida de polialcoholes de poliéter y de polialcoholes la mezcla de reacción para la obtención de (ii) que contiene los polialcoholes de poliéter posibilita una carga más rápida y más sencilla del espacio entre (i) y (iii) con la mezcla de reacción para la obtención de elementos compuestos. Debido a las dimensiones considerables en especial de piezas de construcción naval, son considerablemente ventajosos líquidos de baja viscosidad.

25 Por lo demás, como compuestos reactivos frente a isocianatos son apropiadas sustancias que presentan un esqueleto de hidrocarburo con 10 a 40 átomos de carbono y 2 a 4 grupos reactivos frente a isocianatos. Bajo la expresión esqueleto de hidrocarburo se debe entender una secuencia ininterrumpida de átomos de carbono, que no está interrumpida, como por ejemplo en el caso de éteres con átomos de oxígeno. Como tales sustancias, a continuación denominadas también (b3), se puede emplear aceite de ricino y sus derivados.

30 Por lo demás, como compuestos reactivos frente a isocianatos se pueden emplear adicionalmente a los compuestos citados con un peso molecular habitual de 400 a 8000, en caso dado, dioles y/o trioles con pesos moleculares de 60 a < 400 como agentes de prolongación de cadenas y/o reticulantes en el procedimiento según la invención. No obstante, para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo de la dureza, se puede mostrar ventajosa la adición de agentes de prolongación de cadenas, agentes de reticulados o, en caso dado, también mezclas de los mismos. Los agentes de prolongación de cadenas y/o reticulantes presentan preferentemente un peso molecular de 60 a 300. A modo de ejemplo, entran en consideración dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, y preferentemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxiethyl)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, óxidos de polialquileo de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/o 1,2-propileno, y los dioles y/o trioles citados anteriormente como moléculas iniciadoras y/o diaminas, como por ejemplo dietiltoluendiamina y/o 3,5-dimetiltio-2,4-toluendiamina.

En tanto para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato se apliquen agentes de prolongación de cadenas, agentes reticulantes o mezclas de los mismos, éstos se emplean convenientemente en una cantidad de un 0 a un 30 % en peso, preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, referido al peso de compuestos (b) reactivos frente a isocianatos empleados en total.

45 Además, como (b) se pueden emplear ácidos carboxílicos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos para la optimización del desarrollo de endurecimiento en la obtención de (ii). Son ejemplos de tales ácidos carboxílicos ácido fórmico, ácido acético, ácido succínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido fenilacético, ácido ftálico, ácido toluenosulfónico, derivados de los citados ácidos, isómeros de los citados ácidos y cualquier mezcla de los citados ácidos. La fracción ponderal de estos ácidos puede ascender a un 0 hasta un 5 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 2 % en peso, referido al peso total de (b).

Como (b) se emplea preferentemente una mezcla que contiene

(b1) un 40 a un 99 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 1,5 a 2,99, y un peso molecular medio de 400 a 8000, y

(b2) un 1 a un 60 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 3 a 5, y un peso molecular medio de 150 a 8000, estando referidos los datos ponderales al peso total de la mezcla en cada caso.

Como (b) se emplea de modo especialmente preferente una mezcla que contiene:

5 (b1) un 40 a un 98, preferentemente un 50 a un 80 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 1,9 a 3,2, preferentemente 2,5 a 3, y un peso molecular medio de 2500 a 8000,

(b2) un 1 a un 30, preferentemente un 10 a un 25 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 1,9 a 3,2, preferentemente 2,5 a 3, y un peso molecular medio de 150 a 399, y

10 (b3) un 1 a un 30, preferentemente un 10 a un 25 % en peso de al menos un diol alifático, cicloalifático y/o aralifático con 2 a 14, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, estando referidos los datos ponderales al peso total de la mezcla en cada caso.

La proporción ponderal de polialcoholes de poliéter respecto a polialcoholes de poliéster en el componente (b) asciende preferentemente a > 100, de modo especialmente preferente > 1000, en especial no se emplean polialcoholes de poliéster como (b) para la obtención de (ii).

15 Con el empleo de polialcoholes de poliéter iniciados con amina se puede mejorar además el comportamiento de endurecimiento de la mezcla de reacción para la obtención de (ii). Preferentemente se emplean los compuestos (b), así como los demás componentes para la obtención de (ii), con un contenido lo más reducido posible en agua, para evitar la formación de dióxido de carbono mediante reacción de agua con grupos isocianato.

20 Como catalizadores (d) se pueden emplear compuestos conocidos generalmente, que aceleran en gran medida la reacción de isocianatos con los compuestos reactivos frente a isocianatos, empleándose preferentemente un contenido en catalizador total de un 0,001 a un 15 % en peso, en especial un 0,05 a un 6 % en peso, referido al peso de compuestos reactivos frente a isocianatos empleados en total. A modo de ejemplo, se pueden emplear los siguientes compuestos: trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-diamino-dietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil, o bien N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N''-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidro-triazinas, por ejemplo N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidro-triazina, cloruro de hierro (II), cloruro de cinc, octoato de plomo, y preferentemente sales de estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño y/o mercáptido de dibutildilaurilestaño, 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido sódico, alcoholatos alcalinos, como metilato sódico e isopropilato potásico, y/o sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de carbono, y en caso dado grupos OH laterales.

Se ha mostrado muy ventajoso llevar a cabo la obtención de (ii) en presencia de (d), para acelerar la reacción.

40 En la mezcla de reacción para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato (ii) se pueden incorporar, en caso dado, (e) agentes auxiliares y/o aditivos. A modo de ejemplo cítense cargas, sustancias tensioactivas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores frente a hidrólisis, sustancias de acción fungistática, bacteriostática, y los ya citados tamices moleculares y estabilizadores de espuma.

45 Como sustancias tensioactivas entran en consideración, por ejemplo, compuestos que sirven para favorecer el homogeneizado de sustancias de partida, y que en caso dado también son apropiadas para regular la estructura de materiales sintéticos. A modo de ejemplo cítense emulsionantes, como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino, o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o amónicas de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico, y ácido ricinoleico. Las sustancias tensioactivas se aplican habitualmente en cantidades de un 0,01 a un 5 % en peso, referido a un 100 % en peso de los compuestos (b) reactivos frente a isocianatos empleados en total.

50 Agentes ignífugos apropiados son, a modo de ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de tris-(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris-(2,3-di-bromopropilo), difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, dietanolaminometilfosfonato de dietilo, así como polioles ignífugos halogenados comerciales. Además de los fosfatos substituidos con halógeno ya citados, también se pueden emplear agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, como fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio,

5 óxido de arsénico, polifosfato amónico y sulfato de calcio, grafito expansivo o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos amónicos y melamina, así como, en caso dado, almidón de maíz o polifosfato amónico, melamina y grafito expansivo, y/o en caso dado poliésteres aromáticos para el acabado ignífugo de productos de poliadición de poliisocianato. En general se ha mostrado ventajoso emplear un 5 a un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 25 % en peso de los citados agentes ignífugos, referido al peso de compuestos reactivos frente a isocianatos empleados en total.

10 Como cargas, en especial cargas de acción reforzante, se debe entender las cargas orgánicas e inorgánicas habituales, conocidas en sí, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para la mejora del comportamiento frente a abrasión en pinturas, agentes de revestimiento, etc. En particular cítense a modo de ejemplo: cargas inorgánicas, como minerales de silicato, a modo de ejemplo silicato estratificado, como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas, como creta, espato pesado, y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de cinc, así como vidrio, entre otros. Preferentemente se emplean caolín (China Clay), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales en forma de fibras naturales y sintéticos, como volastonita, fibras metálicas y de vidrio de longitud reducida. Como cargas orgánicas entran en consideración, a modo de ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo poliuretano, poliéster, a base de dicarboxilatos aromáticos y/o alifáticos, y en especial fibras de carbono. Las cargas inorgánicas y orgánicas se pueden emplear aisladas o como mezclas.

20 En la obtención de (ii) se emplea preferentemente un 10 a un 70 % en peso de cargas, referido al peso de (ii), como (e) agentes auxiliares y/o aditivos. Como cargas se emplean preferentemente talco, caolín, carbonato de calcio, espato pesado, fibras de vidrio y/o microbolas de vidrio. El tamaño de partículas de las cargas se debe seleccionar preferentemente de modo que no se impida la introducción de componentes para la obtención de (ii) en el espacio entre (i) y (iii). Las cargas presentan de modo especialmente preferente tamaños de partícula de < 0,5 mm.

25 Las cargas se emplean preferentemente en mezcla con el componente de polioli en la reacción para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato.

30 Las cargas pueden tender a reducir el coeficiente de dilatación térmico mayor, a modo de ejemplo en comparación con acero, de los productos de poliadición de poliisocianato, y adaptarse de este modo al del acero. Esto es especialmente ventajoso para una unión sólida duradera entre las capas (i), (ii) y (iii), ya que de este modo se presentan tensiones menores entre las capas en el caso de carga térmica.

El peso de (ii) corresponde por definición al peso de componentes (a), (b) y (c), así como, en caso dado, (d) y/o (e), empleados para la obtención de (ii).

Para la reacción con (a), es decir, para la obtención de (ii), se emplea de modo especialmente preferente una mezcla que contiene:

35 (b1) un 40 a un 98, preferentemente un 50 a un 80 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 1,9 a 3,2, preferentemente 2,5 a 3, y un peso molecular medio de 2500 a 8000,

(b2) un 1 a un 30, preferentemente un 10 a un 25 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 1,9 a 3,2, preferentemente 2,5 a 3, y un peso molecular medio de 150 a 399, y

40 (b3) un 1 a un 30, preferentemente un 10 a un 25 % en peso de al menos un diol alifático, cicloalifático y/o aralifático con 2 a 14, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, estando referidos los datos ponderales respecto a (b1), (b2) y (b3) al peso total de la suma de componentes (b1), (b2) y (b3) en cada caso,

(e1) un 0,001 a un 10 % en peso, referido al peso total de mezcla, de estabilizadores de espuma, así como

(e2) un 0 a un 5 % en peso, referido al peso total de mezcla, de tamices moleculares.

45 Para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato según la invención se hacen reaccionar los isocianatos y los compuestos reactivos frente a isocianatos, preferentemente en cantidades tales que la proporción de equivalencia de grupos NCO de isocianatos respecto a la suma de átomos de hidrógeno reactivos de compuestos reactivos frente a isocianato asciende a 0,85 hasta 1,25 : 1, preferentemente 0,95 a 1,15 : 1, y en especial 1 a 1,05 : 1. Si (ii) contienen al menos parcialmente grupos isocianurato enlazados, habitualmente se aplica una proporción de grupos NCO respecto a la suma de átomos de hidrógeno reactivos de 1,5 a 60 : 1, preferentemente 1,5 a 8 : 1.

Los productos de poliadición de poliisocianato se obtienen habitualmente según el procedimiento de una etapa, o según el procedimiento de prepolímero, a modo de ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o baja presión.

5 Se ha mostrado especialmente ventajoso trabajar según el procedimiento de dos componentes, y reunir, y preferentemente mezclar íntimamente entre sí los compuestos (b) reactivos frente a isocianatos, en caso dado los catalizadores (d) y/o sustancias auxiliares y/o agentes auxiliares y/o aditivos (e) en el componente (A), y emplear como componente (B) los isocianatos (a).

El componente (c) se puede alimentar a la mezcla de reacción que contiene (a), (b), y en caso dado (d) y/o (e), y/o a los componentes (a), (b), (A) y/o (B) aislados, ya descritos. El componente que se mezcla con (c) se presenta habitualmente en forma líquida. Preferentemente se mezclan los componentes en el componente (b).

10 El mezclado de los correspondientes componentes con (c) se puede efectuar según procedimientos conocidos. A modo de ejemplo se puede alimentar (c) al correspondiente componente mediante instalaciones de carga conocidas generalmente, a modo de ejemplo instalaciones de carga de aire, preferentemente bajo presión, a modo de ejemplo a partir de un depósito a presión o mediante un compresor, por ejemplo a través de una tobera. Se efectúa un entremezclado completo de los correspondientes componentes con (c), de modo que las burbujas de gas de (c) en el componente, habitualmente líquido, presentan un tamaño de 0,0001 a 10, preferentemente de 0,0001 a 1 mm.

15 El contenido en (c) en la mezcla de reacción para la obtención de (ii) se puede determinar en el conducto de recirculación de la máquina de alta presión con aparatos de medida conocidos generalmente, a través de la densidad de la mezcla de reacción. El contenido en (c) en la mezcla de reacción se puede regular a través de una unidad de control, preferentemente de manera automática sobre la base de esta densidad. La densidad de componente se puede determina on line y regular en la máquina, también a muy baja velocidad de circulación.

20 El elemento tipo sandwich se puede obtener, a modo de ejemplo, compactándose el espacio a cargar entre (i) y (iii) con los componentes de partida para la obtención de (ii), con excepción de una alimentación y descarga para los componentes de partida, y mezclándose los componentes de partida (a), (b), (c), y en caso dado (d) y/o (e) preferentemente a través de la alimentación, preferentemente con una máquina de alta presión habitual, en el espacio entre (i) y (iii).

25 Los componentes de partida se mezclan habitualmente a una temperatura de 0 a 100°C, preferentemente de 20 a 60°C, e introduciéndose como ya se ha descrito en el espacio entre (i) y (iii). El mezclado se puede efectuar mecánicamente por medio de un agitador o una hélice de agitación, pero preferentemente mediante el principio de contracorriente habitual en máquinas de alta presión, en el cual el chorro de componentes A y B se encuentra y se mezcla en el cabezal de mezclado bajo presión elevada en cada caso, pudiendo estar también dividido el chorro de cada componente. La temperatura de reacción, es decir, la temperatura a la que se efectúa la reacción, asciende habitualmente a > 20°C, preferentemente a 50 hasta 150°C.

30 Los productos de poliadición de poliisocianato (ii) de los elementos compuestos obtenidos según la invención presentan preferentemente un módulo de elasticidad de > 275 MPa en el intervalo de temperaturas de -45 a +50°C (según DIN 53457), una adhesión de (i) y (iii) de > 4 MPa (según DIN 53530), una dilatación de > 30 % en el intervalo de temperaturas de -45 a +50°C (según DIN 53504), una resistencia a la tracción de > 20 MPa (según DIN 53504), y una resistencia a la presión de > 20 MPa (según DIN 53421).

Los elementos compuestos según la invención, obtenibles conforme al procedimiento según la invención, presentan las siguientes ventajas frente a construcciones conocidas:

40 \* debido al empleo de (c) se puede evitar una contracción de (ii), y con ello una reducción de la adherencia de (ii) a (i) y (iii).

\* Apoyos y elementos de refuerzo similares son casi completamente innecesarios. Esto conduce por una parte a una reducción de costes considerable en la producción mediante ahorro de material, y a una protección frente a corrosión sensiblemente más sencilla.

45 \* En el caso de empleo en construcción naval, mediante el peso más reducido se produce un tonelaje más elevado, o bien un consumo de propulsor más reducido.

\* El mantenimiento, a modo de ejemplo respecto a protección frente a corrosión, se simplifica esencialmente. De este modo resultan intervalos de mantenimiento correctivo más largos.

50 \* La estructura tipo sandwich con el producto de poliadición de poliisocianato, a modo de ejemplo el elastómero de poliuretano, conduce a una mejor absorción de energía, y con ello a una propagación de grietas menor. Tras una perforación con carga adicional, las construcciones de acero conocidas tienen

fuertemente a una formación de grietas, es decir, el vertido se ensancha en gran superficie a lo largo del casco del barco. De este modo resulta una minimización del riesgo de daños en el caso de accidente o cargas extremas. Este standard de seguridad mejorado es ventajoso en especial para buques cisterna.

5 \* Los productos de poliadición de poliisocianato preferentes a base de polialcoholes de poliéter son estables frente a una degradación hidrolítica como productos a base de polialcoholes de poliéster. Esto ofrece ventajas considerables, en especial para un empleo de elementos compuestos en construcción naval.

\* La mezcla de reacción preferente que contiene los polialcoholes de poliéter para la obtención de (ii) presenta una viscosidad claramente más reducida que mezclas de reacción a base de polialcoholes de poliéster. De este modo es posible un acabado más sencillo y más rápido de los elementos compuestos.

10 \* El contenido preferente en cargas en los productos de poliadición de poliisocianato preferentes ocasiona una reducción de los coeficientes de dilatación térmicos de (ii), y con ello un ajuste a los coeficientes de (i) y (iii). Según la invención se pudo reducir tensiones entre (i), (ii) y (iii) a través de una carga térmica, en especial debida a la temperatura ambiental, a modo de ejemplo en el caso de cascos de barco debida a temperaturas de agua diferentes. La adherencia de (ii) a (i) y (iii) se mejoró así de modo duradero.

15 \* Mediante la irradiación mejorada de superficies de (i) y (iii) con arena se pudo mejorar claramente la adherencia de (ii) a (i) y (iii). Mediante la adherencia mejorada se hacen accesibles elementos de construcción más estables y duraderos.

20 Correspondientemente, los elementos compuestos obtenibles según la invención encuentran empleo sobre todo en sectores en los que se requieren elementos de construcción que soportan grandes fuerzas, a modo de ejemplo como piezas de construcción en construcción naval, por ejemplo en cascos de barco, a modo de ejemplo cascos dobles de barco con una pared externa y una pared interna, y cubiertas de bodegas, o en obras, a modo de ejemplo puentes, o como elementos de construcción en construcción de casas, en especial en edificios.

25 Los elementos compuestos según la invención no se deben confundir con elementos tipo sandwich clásicos, que contienen como núcleo una espuma dura de poliuretano y/o poliisocianurato, y se emplean habitualmente para el aislamiento térmico. Tales elementos tipo sandwich conocidos no eran apropiados para los citados campos de aplicación debido a su aptitud para carga mecánica, relativamente más reducida.

**REIVINDICACIONES**

1.- Elementos compuestos que presentan la siguiente estructura laminar:

(i) 2 a 20 mm de metal,

5 (ii) 10 a 300 mm de productos de poliadición de poliisocianato, obtenibles mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, en presencia de un 0,1 a un 50 % en volumen, referido al volumen de productos de poliadición de poliisocianato, de al menos un gas (c), así como, en caso dado, (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos,

(iii) 2 a 20 mm de metal,

caracterizados porque

10 el gas (c) es un compuesto que es gaseoso a una temperatura de 25°C y una presión de 1 bar, y porque el gas (c) se mezcla con una mezcla de reacción que contiene los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a isocianato, y en caso dado (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos,

15 y/o los componentes aislados (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a isocianato y/o el componente (A), una combinación de componentes (b), compuestos reactivos frente a isocianato, en caso dado catalizadores (d) y/o sustancias auxiliares y/o aditivo(s),

de modo que las burbujas de gas de (c) en el componente líquido habitual presentan un tamaño de 0,0001 a 10 mm.

2.- Elementos compuestos según la reivindicación 1, que contienen aire como gas (c).

20 3.- Elementos compuestos según la reivindicación 1, que contienen estabilizadores de espuma como (e).

4.- Elementos compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque se emplea al menos un polieterpoliol como (b).

5.- Elementos compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque (ii) contiene un 10 a un 70 % en peso de cargas, referido al peso de (ii), como (e) sustancias auxiliares y/o aditivos.

25 6.- Elementos compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque (ii) presenta un módulo de elasticidad de > 275 MPa en el intervalo de temperaturas de -45 a +50°C, una adhesión de (i) y (iii) de > 4 MPa, una dilatación de > 30 % en el intervalo de temperaturas de -45 a +50°C, y una resistencia a la tracción de > 20 MPa.

30 7.- Procedimiento para la obtención de elementos compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque entre (i) y (iii) se obtienen productos de poliadición de poliisocianato (ii) mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos en presencia de un 0,1 a un 50 % en volumen, referido al volumen de productos de poliadición de poliisocianato, de al menos un gas (c), así como, en caso dado, (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos, que se adhieren a (i) y (iii),

35 siendo el gas (c) un compuesto que es gaseoso a una temperatura de 25°C y a una presión de 1 bar, y el gas (c) se mezcla con una mezcla de reacción que contiene los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a isocianato y, en caso dado, (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos,

y/o los componentes aislados (a) isocianato (b) compuestos reactivos frente a isocianato, y/o el componente (A) de una combinación de componentes (b) compuestos reactivos frente a isocianato, en caso dado catalizadores (d) y/o sustancias auxiliares y/o aditivos (e),

40 de modo que burbujas de gas de (c) en los componentes habitualmente líquidos presentan un tamaño de 0,0001 a 10 mm.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un molde cerrado.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se emplea una mezcla que contiene:

(b1) un 40 a un 98, preferentemente un 50 a un 80 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 1,9 a 3,2, preferentemente 2,5 a 3, y un peso molecular medio de 2500 a 8000,

(b2) un 1 a un 30, preferentemente un 10 a un 25 % en peso de polialcohol de poliéter con una funcionalidad media de 1,9 a 3,2, preferentemente 2,5 a 3, y un peso molecular medio de 150 a 399, y

5 (b3) un 1 a un 30, preferentemente un 10 a un 25 % en peso de al menos un diol alifático, cicloalifático y/o aralifático con 2 a 14, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, estando referidos los datos ponderales respecto a (b1), (b2) y (b3) al peso total de la suma de componentes (b1), (b2) y (b3) en cada caso,

(e1) un 0,001 a un 10 % en peso, referido al peso total de la mezcla, de estabilizadores de espuma,  
así como

10 (e2) un 0 a un 5 % en peso, referido al peso total de la mezcla, de tamices moleculares.

10.- Elementos compuestos obtenibles mediante un procedimiento según la reivindicación 7.

11.- Empleo de elementos compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 6 o 10, como piezas de construcción en construcción naval, a modo de ejemplo en cascos de barco y cubiertas de bodega, o en obras, a modo de ejemplo puentes.

15 12.- Barcos o puentes que contienen elementos compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 6 o 10.