

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 457**

51 Int. Cl.:

B32B 3/12

(2006.01)

C08J 9/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01954876 .7**

96 Fecha de presentación: **23.07.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1307338**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

54 Título: **ESTRUCTURAS EXPANSIBLES MONOLÍTICAS, PROCEDIMIENTOS DE FABRICACIÓN Y ESTRUCTURAS COMPUESTAS.**

30 Prioridad:
21.07.2000 US 621549

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.03.2012

73 Titular/es:
**HENKEL LOCTITE CORPORATION
1001 TROUT BROOK CROSSING
ROCKY HILL, CT 06067, US**

72 Inventor/es:
WONG, Raymond, S.

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 376 457 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

Estructuras expansibles monolíticas, procedimientos de fabricación y estructuras compuestas.

5 Se describen monolitos de densidad esencialmente uniforme que contienen partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* que contienen un agente de expansión en las mismas, dispersadas esencialmente de manera uniforme en un sistema de resina de matriz termoplástica o termoendurecible que es incompatible con las partículas. Se fabrican materiales compuestos del monolito y estructuras que contienen núcleos incorporando el monolito en la estructura que contiene núcleos, tratando térmicamente la resina de matriz del monolito mediante lo cual la expansión de las partículas termoplásticas expansibles *in situ* provoca que los monolitos térmicamente tratados formen una interfaz sin defectos con la(s) pared(es) de las estructuras que contienen núcleos. La invención se refiere a estructuras compuestas de núcleos soportados, elementos de fijación, adhesivos, paneles, aislamiento y otras estructuras que emplean la invención como componente.

15 **Antecedentes de la invención**

La construcción de tipo estructura laminada forma una parte importante de la fabricación aeroespacial; se emplea en algún grado en casi cada tipo de vehículo de vuelo. Se ofrecen industrialmente sistemas de paneles y paneles estructurales de peso ligero para una amplia variedad de aplicaciones. Utilizan diversas técnicas de laminación para adherir “pieles” rígidas, finas tales como aluminio, acero, tablero de aglomerado y fibra de vidrio sobre materiales de núcleo de peso ligero, como panales de abeja, espumas de uretano y balsa. El panel resultante es de peso ligero y fuerte.

25 Las estructuras laminadas en panal de abeja, es decir, panales de abeja, son estructuras preferidas en la fabricación de estructuras de peso ligero normalmente utilizadas en el mercado aeroespacial y otros mercados comerciales. El material de núcleo habitualmente “se intercala” entre pieles de aluminio u otro material compuesto de alta resistencia. Se utiliza un adhesivo de unión para unir el material de “piel” al núcleo de panal de abeja. El panel de panal de abeja resultante ofrece una de las resistencias más altas disponibles a las construcciones pesadas. Por ejemplo, los paneles del suelo de la mayoría de los aviones de pasajeros utilizan la construcción de alta resistencia/peso ligero de la estructura en panal de abeja. Las góndolas de motores de aeronaves, los alerones, los portaequipaje y las cocinas se construyen todos a partir de un núcleo de panal de abeja.

35 Una estructura laminada de panal de abeja, o simplemente un “panal de abeja”, puede denominarse estructura multicelular, y puede estar hecha de papel, plástico, material textil o metal, y otros materiales. El núcleo de la estructura laminada es el panal de abeja, una estructura compuesta por fila sobre fila de células enmarcadas, u orificios o pocillos, que se parece a la instalación de almacenamiento de miel de una colmena y caracterizada por una forma hexagonal o rectangular. A cada lado del núcleo se unen láminas de metal extremadamente delgadas, creando la estructura laminada, que es mucho más ligera aunque presenta mayor resistencia a la flexión que un grosor comparable de placa de metal. El aluminio es el metal más extensamente utilizado, tanto en el núcleo como las láminas de revestimiento, pero la técnica puede aplicarse a un gran número de materiales metálicos y no metálicos.

45 Por ejemplo, M. C. Gill Corporation ofrece los siguientes productos de panal de abeja a las especificaciones de Boeing:

Número de especificación	Q ¹ .	M ² .	Número de código y descripción del producto
BMS 4-7C		x	Gillfab 4030 - Revestimientos de aluminio/panel de estructura intercalada de núcleo de panal de abeja de aluminio.
BMS 4-10 Ty 1, Gr 1		x	Gillfab 5040Z y 5042 - Revestimientos de aluminio/panel de estructura intercalada de núcleo de madera de balsa cortada a contrahílo
BMS 4-10 Ty 2		x	Gillfloor [®] 5007A y 5007B - Revestimientos de tela de fibra de vidrio/panel de estructura intercalada de núcleo de madera de balsa cortada a contrahílo para suelos de aeronaves.
BMS 4-17	x		Gillfloor 441Z, Ty I a Ty VI y Drawing 69B15779 (Ty V) - Revestimientos de resina epoxídica reforzados con fibra de vidrio unidireccionales/panel de estructura intercalada de núcleo de panal de abeja de Nomex.
BMS 4-20	x		Gillfab 4409, Ty II y Ty III (Ty I está obsoleto) - Revestimientos de resina epoxídica reforzados con grafito unidireccionales/panel de estructura intercalada de núcleo de panal de abeja de Nomex.
BMS 4-23	x		Gillfab 5424, Ty I y Ty II - Revestimientos de fibra de vidrio-S unidireccionales/panel de estructura intercalada de núcleo de panal de abeja de aluminio

ES 2 376 457 T3

(continuación)

Número de especificación	Q ^{1.}	M ^{2.}	Número de código y descripción del producto
BMS 7-326	x		Gillfloor 5433C -Revestimientos de aluminio/panel de estructura intercalada de núcleo de resina epoxídica reforzada con fibra de vidrio unidireccional
BMS 8-2 CI 1 Gr A	x		Gillfab 1076A - Revestimiento para carga de tela de vidrio de poliéster resistente al fuego.
BMS 8-2 CI 2 Gr A	x		Gilliner [®] 1366 - Revestimiento de carga de tela de vidrio de poliéster extremadamente resistente al fuego, a la perforación y a los impactos.
BMS 8-2 CI 2 Gr B	x		Gilliner 1366T - Igual que 1366 pero con una superposición de Tedlar [®] blanca de 1 mil.
BMS 8-2 CI 3	x		Gillfab 1076B - Revestimiento para carga de tela de vidrio de poliéster resistente al fuego.
BMS 8-100 Gr A y B, CI 1	x		Gillfab 1108 - Revestimiento para carga de fibra de vidrio unidireccional/resina epoxídica
BMS 8-13 Ty 1	x		Gillfab 1137 - Revestimiento para célula de combustible de tela de nailon/resina de nailon.
BMS 8-223 CI 2	x		Gillfab 1367 -Revestimiento para carga de tela de vidrio S-2/ resina fenólica con baja emisión de humo.
BMS 8-223 CI 2	x		Gillfab 1367A - Revestimiento para carga de fibra de vidrio/resina fenólica con baja emisión de humo.
BMS 8-223 CI 2	x		Gillfab 7146 - Kits de sustitución de revestimiento para carga de vidrio S-2/resina fenólica
BMS 8-223 CI 4	x		Gillfab 1367B - Revestimiento para carga de fibra de vidrio/resina fenólica con baja emisión de humo.
BMS 8-124	x		Gillcore [®] HD - Estructura en panel de abeja de Nomex.
BMS 8-262 CI 1, Gr B	x		Gilliner 1566 -Revestimiento para carga de poliéster/Kevlar [®] - peso muy ligero.

1. Q=Cualificado para especificación

5 2. M=Cumple los requisitos de la especificación

Para ilustrar algunas de las características físicas de los paneles de abeja comerciales, se toma lo siguiente de Plascore Inc. (615 North Fairview Ave. Zeeland, MI 49464) Bibliografía sobre estructuras en panel de abeja de aluminio PAMG-XR1 5052:

10

Valores de propiedad típicos

Estructura en panel de abeja de aluminio PAMG-XR1 5052

Designación del panel de abeja			Compresión desnuda		Placa de rotura		Placa de rotura	
Célula	Lámina metálica	Densidad	Resistencia mecánica	Módulo	Resistencia mecánica (PSI)	Resistencia mecánica (PSI)	Módulo (KSI)	Módulo (KSI)
Tamaño	Calibre	(PCF)	(PSI)	(KSI)	Dirección "L"	Dirección "V"	Dirección "L"	Dirección "V"
1/8	0,0007	3,1	270	75	210	130	45	22
1/8	0,001	4,5	520	150	340	220	70	31
1/8	0,0015	6,1	870	240	505	320	98	41
1/8	0,002	8,1	1400	350	725	455	135	54
5/32	0,0007	2,6						
5/32	0,001	3,8						
5/32	0,0015	5,3						
5/32	0,002	6,9						
5/32	0,0025	8,4						
3/16	0,0007	2,0						
3/16	0,001	3,1	270	75	210	130	45	22
3/16	0,0015	4,4	500	145	330	215	68	30

15

(continuación)

Designación del panel de abeja			Compresión desnuda		Placa de rotura		Placa de rotura	
Célula	Lámina metálica	Densidad	Resistencia mecánica	Módulo	Resistencia mecánica (PSI)	Resistencia mecánica (PSI)	Módulo (KSI)	Módulo (KSI)
Tamaño	Calibre	(PCF)	(PSI)	(KSI)	Dirección "L"	Dirección "W"	Dirección "L"	Dirección "W"
3/16	0,002	5,7	770	220	460	300	90	38
3/16	0,0025	6,9	1080	285	590	375	114	46
3/16	0,003	8,1	1400	350	725	455	135	54
1/4	0,0007	1,6	85	20	85	50	21	11
1/4	0,001	2,3	165	45	140	85	32	16
1/4	0,0015	3,4	320	90	235	150	50	24
1/4	0,002	4,3	480	140	320	210	66	29
1/4	0,0025	5,2	670	190	410	265	82	35
1/4	0,003	6,0	850	235	495	315	96	40
1/4	0,004	7,9	1360	340	700	440	130	52
3/8	0,0007	1,0	30	10	45	30	12	7
3/8	0,001	1,6						
3/8	0,0015	2,3	165	45	140	85	32	16
3/8	0,002	3,0	260	70	200	125	43	21
3/8	0,003	4,2	460	135	310	200	65	29

Otros productos de panel de abeja de Plascore incluyen:

- 5
- El panel de abeja de aluminio PAMG-XR1 5056 es un material de núcleo de peso ligero que ofrece resistencia mecánica y resistencia a la corrosión superiores con respecto al núcleo de aluminio de calidad comercial PAMG-XR1 5052 y PCGA. El núcleo de PAMG-XR1 5056 está hecho de lámina metálica de aleación de aluminio 5056 y cumple todos los requisitos de la norma MIL-C-7438.
- 10
- El panel de abeja PCGA-XR1 es un material de núcleo de peso ligero que ofrece resistencia mecánica y resistencia a la corrosión excelentes para aplicaciones industriales a bajo coste. El núcleo de PCGA-XR1 está hecho de lámina metálica de aleación de aluminio 3003.
- 15
- El panel de abeja de aramida de PN es una estructura en panel de abeja de peso ligero, alta resistencia mecánica, no metálica fabricada con papel de fibra de aramida (DUPONT Nomex (marca registrada) o equivalente). El papel de aramida se trata con una resina fenólica termorresistente. Este material de núcleo muestra excelente capacidad de recuperación, tamaño de célula pequeño, baja densidad y propiedades a la llama excepcionales.
- 20
- El núcleo de panel de abeja de policarbonato de Plascore muestra una estructura de célula única: El núcleo presenta 3 orientaciones frente a las 2 orientaciones comunes con otros núcleos, haciendo que sus propiedades sean más uniformes. Cada célula presenta una forma tubular y es inherentemente estable.
- 25
- El núcleo de panel de abeja de polipropileno de Plascore muestra una estructura de célula única. El núcleo presenta 3 orientaciones frente a las 2 orientaciones comunes con otros núcleos, haciendo que sus propiedades sean más uniformes. Cada célula presenta una forma tubular y es inherentemente estable.
- 30
- El panel de abeja de polipropileno de Plascore se suministra con o sin un velo de poliéster no tejido para una mejor unión. También se suministra con o sin una barrera de película bajo el velo de poliéster para limitar la cantidad de consumo de resina.

Euro-Composites® comercializada paneles de abeja con tamaños de células que oscilan entre 3,2 y 19,2 mm y una densidad de entre 24 y 200 kg/m³, en núcleos de células hexagonales y rectangulares.

35 Los fabricantes de material aeroespacial comenzaron a utilizar productos de panel de abeja en aviones y naves espaciales porque, en igualdad de valor, son los productos más fuertes y más rígidos conocidos. Algunas de sus utilidades especiales fueron la pantalla térmica en la cápsula espacial de John Glenn, las estructuras interiores para la primera estación espacial Skylab de Estados Unidos y los cascos resistentes a choques de hidroaviones.

40 Existen muchas formas de fijar una estructura a otra. Los elementos de fijación son objetos que unen un elemento a otro, y crean procedimientos por los que se efectúan tales uniones. En aplicaciones industriales, la fijación puede llevarse a cabo a través de cosido con aguja, anclaje, conexión, bloqueo, soldadura, remachado, clavatura,

atornillamiento, unión mediante adhesivo, unión mediante reacción química, unión magnética y similares.

El concepto de fijación comenzó con los conceptos iniciales de entrelazado de materiales distintos, sujeción, clavadura, atornillamiento y similares. Finalmente, el hombre aprendió a unir con metales y esto condujo a remachado, empernado y soldadura. Cada una de estas técnicas condujo a avances en la técnica de la fijación.

Un adhesivo es una sustancia utilizada para unir dos o más superficies entre sí. La mayoría de los adhesivos presentan la ventaja de formar una unión mediante el relleno en depósitos y fisuras diminutos presentes normalmente incluso en superficies muy lisas. Las uniones con adhesivo son económicas, distribuyen la tensión en el punto de unión, resisten la humedad y la corrosión, y eliminan la necesidad de remaches y pernos. La eficacia de un adhesivo depende de varios factores, incluyendo la resistencia al deslizamiento y a la contracción, maleabilidad, resistencia de cohesión y tensión superficial, lo que determina en qué grado penetra el adhesivo en las diminutas depresiones en las superficies de unión. Los adhesivos varían según el fin al que estén destinados. Tales fines incluyen ahora la utilización creciente de adhesivos en aplicaciones aeroespaciales. Los adhesivos sintéticos utilizados solos o como modificadores de adhesivos naturales, funcionan mejor y presentan una mayor variedad de aplicaciones que los productos naturales. La mayoría de ellos forman polímeros, moléculas enormes que incorporan un gran número de moléculas sencillas para formar cadenas y redes fuertes que conectan superficies en una unión firme. Los adhesivos termoendurecibles, que se transforman en sólidos termorresistentes, fuertes mediante la adición de un catalizador o la aplicación de calor, se utilizan en funciones estructurales tales como unión de piezas metálicas de aeronaves y vehículos espaciales. Las resinas termoplásticas, que pueden ablandarse mediante calentamiento, se utilizan para unir productos de madera, vidrio, caucho, metal y papel. Los adhesivos elastoméricos, tales como cementos de caucho sintéticos o naturales, se utilizan para unir materiales flexibles a materiales rígidos.

Muchas estructuras aeroespaciales se unen mediante adhesivo a través de la utilización de películas de adhesivo delgadas, normalmente hechas de una resina termoendurecible rellena tal como una resina epoxídica. Estas películas son más fáciles de aplicar y más limpias de utilizar, y por tanto encuentran amplia aceptación en aplicaciones en las que la utilización pura del adhesivo es un factor adicional.

SynCore[®], comercializado por The Dexter Corporation, Aerospace Materials Division, 2850 Willow Pass Road, Bay Point, CA 94565, es una película de espuma sintáctica que reemplaza a los pliegues de material preimpregnado más caros en estructuras críticas de rigidización. La espuma isotrópica es un material compuesto que contiene microesferas preformadas en una resina de matriz termoendurecible. Pueden combinarse una amplia variedad de matrices y microesferas preformadas para obtener materiales de SynCore[®]. El vidrio es el material de construcción de microesferas más común, pero se han utilizado microesferas preformadas recubiertas de metal, material termoplástico, carbono, resina fenólica y cuarzo. Las resinas epoxídicas que se curan a 350°F (177°C) y 250°F (121°C) son las resinas de matriz termoendurecibles más comunes, pero se han utilizado matrices de resinas terminadas en bismaleimida (BMI), resina fenólica, poliéster, poliimida PMR-15 y acetileno o resina acrílica o vinilo para producir espumas sintácticas de SynCore[®]. Como resultado de la variedad de materiales con los que se obtiene satisfactoriamente SynCore[®], pueden adaptarse a una variedad de aplicaciones. Hay una versión de SynCore[®] disponible que se curará conjuntamente con todas las resinas de laminación de material compuesto termocuradas disponibles. SynCore[®] permite que se utilicen conceptos de núcleo de estructura intercalada en una dimensión más delgada que la anteriormente posible. El límite de grosor en los núcleos de panal de abeja es de aproximadamente 3,2 mm (0,125 pulgadas). SynCore[®] está disponible en de 0,007 a 0,125 pulgadas (de 0,18 mm a 3,2 mm) de grosor, pero puede obtenerse en formas de láminas más delgadas o más gruesas. Otros materiales de núcleo tales como espuma de lámina y madera pueden hacerse delgados, pero no son amoldables y generalmente requieren una película de adhesivo cara/pesada para unirse a los componentes de material compuesto asociados. Además, SynCore[®] posee una uniformidad excelente en el grosor, lo que proporciona la capacidad para garantizar la calidad para el material compuesto en el que se utiliza como componente. SynCore[®] se utiliza normalmente para sustituir pliegues de material preimpregnado donde se intenta aumentar la rigidez mediante el aumento del grosor.

El diseño con SynCore[®] es sencillo porque todos los procedimientos de análisis que se aplican a los otros materiales de núcleo tales como el panal de abeja, se aplican a él. La rigidez a la flexión de haces y placas planas aumenta como una función cúbica del grosor, lo que permite una laminación más ligera y más rígida que podría estar hecha de pliegues de material preimpregnado solos. Puesto que SynCore[®], en lo que se refiere al volumen, normalmente cuesta menos de la mitad de un material preimpregnado de carbono comparable, también conduce a una laminación de coste inferior. Esto se ilustra de la siguiente forma:

1. La adición de un pliegue de 0,05 cm (0,020 pulgadas) de SynCore[®] y la eliminación de un pliegue de material preimpregnado no cambia el peso ni el coste de manera significativa, pero casi duplica la rigidez a la flexión.
2. La adición de un pliegue de 0,05 cm (0,020 pulgadas) de SynCore[®] y la eliminación de tres pliegues de material preimpregnado disminuye claramente el coste y el peso con una pequeña disminución en la rigidez.
3. La adición de un pliegue de 0,1 cm (0,040 pulgadas) de SynCore[®] y la eliminación de tres pliegues de material preimpregnado proporciona un menor peso y coste, y aumenta claramente la rigidez.

4. La introducción de cinta adhesiva unidireccional permite un aumento adicional en el rendimiento a menor coste y peso con casi el mismo grosor.

5. Una construcción híbrida de cinta adhesiva/material textil/SynCore[®] produce un conjunto muy atractivo de ahorros en peso y coste acoplado con un aumento de 3,4 veces en la rigidez a la flexión.

SynCore[®] se ha recomendado para estructuras de material compuesto delgadas en cualquier aplicación en la que se utilice una construcción de rigidez a la flexión, combado o calibre mínimo. Se ha demostrado que ahorra costes de material y peso en materiales compuestos de fibra de carbono. Se ha ofrecido para ahorrar peso aproximadamente con el mismo coste en el caso de materiales compuestos de fibra de vidrio. En la patente US nº 4.861.649, patentada el 28 de agosto de 1989, la patente US nº 4.968.545, patentada el 6 de noviembre de 1990 y la patente US nº 4.994.316 patentada el 19 de febrero de 1991 se cubren aplicaciones ilustrativas.

Los procedimientos de fabricación para emplear SynCore[®] son muy similares a los utilizados para los materiales preimpregnados. Puesto que no se cura, es pegajoso y muy amoldable cuando se calienta hasta temperatura ambiente y más fácil de disponer que un pliegue de material preimpregnado comparable. Puede suministrarse en formas soportadas con una malla de peso ligero para evitar el daño en la manipulación cuando se congela. Requiere almacenamiento en frío como los materiales preimpregnados, habitualmente a 0°F. (-17,7°C.) o inferior. Los diversos materiales de SynCore[®] normalmente presentan un tiempo de salida a temperatura ambiente que es mucho mayor que sus materiales preimpregnados correspondientes. SynCore[®] es menos sensible a variaciones en el ciclo de curado que el material preimpregnado, lo que hace que sea el factor de control en la selección del ciclo de curado del material compuesto. Se curará libre de cavidades a vacío completo o baja presión de autoclave (por ejemplo, aproximadamente 69 kPa (10 p.s.i.)). Se ha curado hasta aproximadamente 1034 kPa (150 p.s.i.) sin mostrar rotura de las microesferas.

En una aplicación típica, se mantiene unida una estructura intercalada de SynCore[®] y el material preimpregnado, tal como una capa más gruesa de SynCore[®] entre dos capas más delgadas de material preimpregnado, bajo calor y presión para curar la estructura dando lugar a un panel fuerte. Construcciones de estructura intercalada típicas de esta naturaleza se muestran en las patentes US nº 4.013.810, nº 4.433.068 y nº 3.996.654. Tales estructuras compuestas normalmente se producen en láminas planas en moldes separables para obtener diversas conformaciones deseadas.

SynCore[®] se curará libre de cavidades a presión significativamente reducida o cuando se ponga a presión, sería deseable evitar estas condiciones costosas para lograr la reducción de cavidades. Sería deseable presentar un material que presentase las propiedades de SynCore[®] pero que lograse la construcción libre de cavidades sin operaciones a vacío completo costosas o sistemas a baja presión de autoclave. Estos procedimientos son normalmente operaciones de tipo discontinuo que se añaden materialmente al coste de obtener el material compuesto.

Existen ciertas aplicaciones en las que es deseable presentar las propiedades de una película de espuma sintáctica amoldable delgada uniforme en el procesamiento de formación de un material compuesto laminado, que todavía presente la capacidad de expandirse de manera autógena para rellenar cualquier espacio de cavidad existente en la estructura del material compuesto para minimizar los efectos de los defectos de macro y micro-cavidades en las interfaces entre láminas.

Estos espacios de micro y macro-cavidades en las interfaces entre láminas se magnifican por la irregularidad en la capa de refuerzo de la estructura de material compuesto. Por ejemplo, si el material compuesto es de una capa de material de resina termoendurecible reforzada con fibra de carbono derivada de material preimpregnado, unida a una espuma sintáctica, tal como una película uniforme delgada de SynCore[®], la capa que contiene el material derivado de material preimpregnado presentará una superficie conformada de manera irregular y la capa de SynCore[®] presentará una superficie uniforme relativamente lisa. Aunque SynCore[®] es pegajosa y amoldable, no puede rellenarse en todas las irregularidades de la capa derivada de material preimpregnado. Puede utilizarse la aplicación de un vacío completo o la utilización de un autoclave a baja presión para reducir significativamente el espacio de cavidad, pero la eliminación completa de micro-cavidades no puede lograrse fácilmente. Además, la adaptación de SynCore[®] a la superficie irregular produce la transferencia de la irregularidad a la superficie opuesta de la película de SynCore[®]. Una transferencia de irregularidad de superficie de este tipo puede evitarse intercalando la película de SynCore[®] utilizando calor y presión; esto reubica las microesferas y la resina de matriz de la película de modo que la película dentro de la estructura intercalada pierde su uniformidad original.

Sería deseable poder unir de manera adecuada una película delgada de espuma sintáctica a una superficie irregular¹ y rellenar los defectos en la superficie sin transferir la conformación de los defectos al lado no unido de la película [Dicha superficie es una que puede contener ondulaciones, fisuras, poros grandes, alabeos y defectos similares]. También sería deseable poder unir de manera adecuada una película delgada de espuma sintáctica a una superficie, y sin la utilización de vacío o autoclaves a baja presión, rellenar las micro-cavidades con la espuma sintáctica sin reubicar las microesferas y la resina de matriz de la película. Tales ventajas se logran mediante la

utilización de SynSpand[®], tal como se describe más adelante.

La patente US nº 4.913.404 describe una estructura que se utiliza como un cierre para una abertura en un recipiente metálico (para contener materiales fundidos) y está en la forma de un tapón que comprende un aglutinante de núcleo compuesto de más del 70% de SiO₂ y una piel. El tapón se expande cuando se alcanzan temperaturas de aproximadamente 800°C a 1.000°C para cerrar la abertura.

Hay una parte de la tecnología dirigida a fabricar material de resina termoplástica expansible. Por ejemplo, la patente US nº 2.958.905, patentada el 8 de noviembre de 1960, se refiere a un procedimiento para obtener estructuras de espuma a partir de material de resina termoplástica granular expansible que contiene en las partículas un agente de soplado para la expansión adicional de las partículas. Se describe un número considerable de resinas termoplásticas como adecuadas para este fin. Los agentes de soplado son los convencionales recomendados para esta aplicación. El material de resina termoplástica granular expansible puede mezclarse con una resina termoendurecible para generar mediante curado el proceso exotérmico necesario para expandir el material de resina termoplástica granular expansible. La masa resultante puede verterse en un molde para obtener varios productos. Los titulares de la patente indican que el material de resina termoplástica granular expansible puede formarse en presencia de materiales de carga no expansibles tales como fibras cortadas de una variedad de fuentes, y la mezcla alimentada al molde para formar un producto expandido. El producto espumado resultante puede diseñarse para unirse de manera adhesiva a una capa de material textil para refuerzo del producto espumado. La densidad del producto espumado puede controlarse mediante la cantidad del material expansible alimentado al molde. Según los titulares de la patente, en la columna 12, líneas 5 y siguientes, los productos moldeados se forman cargando el molde "con el material expansible de cualquier manera deseada, incluyendo llenado manual o transporte neumático del mismo". Según la descripción en la columna 12 que hace referencia a las figuras 3 y 4 (véase la columna 12, líneas 16-32): ..."se produce la aparición considerable de espacios huecos y cavidades entre las perlas 21 expansibles cargadas en la masa que va a fabricarse, siendo cada uno de ellos (en el caso del material previamente expandido) una estructura de espuma que contiene una pluralidad de células internas o espacios abiertos. Cuando se añade la sustancia exotérmica líquida [sic] entre tales cavidades entre partículas, el calor de su propia reacción espontánea hace que las perlas se expandan mediante lo cual, tal como se ilustra en la figura 4, las partículas 22 expandidas y fabricadas se fuerzan fuera de una parte sustancial (y frecuentemente la mayor parte) de la sustancia exotérmica [sic] a excepción de una cantidad minoritaria de material 23 reaccionado que permanece, frecuentemente como una red entrelazada y de interrelación entre las partículas expandidas para ayudar a que las partículas de espuma celulares expandidas se mantengan juntas." (Subrayado en el original)

La patente US nº 2.959.508, patentada el 8 de noviembre de 1960, describe otra variación de utilizar partículas termoplásticas expansibles. En esta patente, las partículas no expandidas y la sustancia exotérmica, tal como una resina epoxídica, se mezclan en primer lugar y luego se vierten en el molde para formar una espuma compuesta de las dos cuando la sustancia exotérmica calienta la mezcla y hace que se volatilice el agente de soplado.

Las resinas termoendurecibles han presentado agentes de soplado incorporados en ellas (véase la patente US nº 3.322.700, patentada el 30 de mayo de 1967) para formar productos moldeados expandidos y recientemente, tales tipos de sistemas de resina han incluido microesferas preformadas en la formación de películas de espuma sintáctica parcial. Estas resinas termoendurecidas expandidas comprenden una estructura celular más abierta a diferencia de la de las espumas sintácticas, y la inclusión de microesferas preformadas no altera ese estado.

Existen procedimientos de moldeo comerciales que utilizan láminas pegajosas de resinas termoendurecibles y material de refuerzo. Uno de tales procedimientos implica el moldeo por compresión de compuestos de moldeo de láminas ("SMC"). En este procedimiento, una resina de poliéster termoendurecible rellena con fibra de vidrio cortada y materiales termoplásticos de perfil bajo, se reviste y se engrosa dando lugar a una pasta que puede verterse retenida entre superficies de liberación tales como una película de polietileno. Trozos de la pasta engrosada se depositan de manera causal alrededor de la superficie del molde con la mano, y al cerrar el molde con calentamiento, la pasta se licua, y ella y su carga de fibra se redistribuyen alrededor del molde para rellenarlo y formar el artículo moldeado deseado. En otras palabras, los trozos de láminas de SMC representan una forma conveniente en la que añadir al molde un material moldeable que puede licuarse. Este procedimiento se pone en práctica comercialmente en la actualidad en varias industrias. Las ventajas del procedimiento son la conveniencia de almacenar la mezcla moldeable y la facilidad de cargar un molde con la composición de moldeo.

de SynCore[®] para muchas aplicaciones reside en su uniformidad de distribución de la microesfera por toda la resina de matriz. Tales microesferas permanecen esencialmente intactas durante todo el ciclo de curado. Como resultado no es posible presentar las microesferas concentradas en una o más superficies, o en una o más de otras ubicaciones en el material compuesto final. Sería deseable presentar una película delgada amoldable, que presentase las cualidades de manipulación de SynCore[®], pero que pudiera permitir la producción de una espuma sintáctica que presentase un gradiente de densidad controlable que se adaptase a aplicaciones de utilización final específica.

Existen varias aplicaciones en las que la espuma sintáctica de película delgada sirve como un sello para excluir el paso de gases y líquidos. En algunas aplicaciones, el sello podría someterse a fuerzas de abrasión. Sería deseable

presentar una espuma sintáctica de película delgada que pudiera aplicarse de manera que se permitiera que fuera un elemento de sellado al flujo de gases o líquidos en un espacio confinado y que pudiera soportar fuerzas abrasivas. Tales ventajas se derivan de la utilización de SynSpand[®], descrito más adelante.

5 Las patentes US nº 5.234.757; nº 5.397.611; nº 5.540.963; y nº 5.783.272 describen una tecnología de película fina que puede utilizarse en la formación de espuma sintáctica. La película fina se vende comercialmente como SynSpand[®] por Dexter Corporation, Dexter Adhesive & Coating Systems, Bay Point, CA 94565. Combina la expansión con tecnología sintáctica para producir una carga de núcleo eficaz y material de refuerzo. Comprende una película fina, pegajosa de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles en una resina de matriz
10 termoendurecible que contiene una densidad esencialmente uniforme y grosor a lo largo del ancho de la película. En su forma óptima proporciona expansión de células cerradas, véase el documento US nº 5.783.272. Las películas no expandidas finas pueden disponerse en un núcleo en panel de abeja y cada película que se dispone se expande homogéneamente en el mismo para reforzar y rigidizar la estructura en panel de abeja en esa parte de la estructura, sin añadir excesivamente peso a la estructura. Se vende en láminas de 0,3 m por 0,6 m (1 pie por 2 pies) y reservas en rodillos (0,45 m por 7,5 m (18 pulgadas por 25 pies lineales)) en grosores de 1-27 y 2,54 mm (50 y 100 mil). SynSpand[®] también puede contener microesferas preformadas, tales como las que se utilizan en la preparación de SynCore[®].

SynSpand[®] es un producto excelente y ha ganado una amplia aceptación comercial. Sin embargo, dado que las utilidades de tales formas de espumas sintácticas son expandidas, hay utilidades en las que las calidades de película fina de SynSpand[®] no cumplen convenientemente las necesidades del usuario. Por ejemplo, en aplicaciones en panel de abeja, se aplica una lámina o láminas de SynSpand[®] sobre una pluralidad de espacios abiertos en panel de abeja en el núcleo, y con calor y presión, generalmente a vacío, pero preferiblemente mediante la utilización de presión positiva a partir de una platina calentada, se fuerza el SynSpand[®] en espacios abiertos a los
25 que es contiguo. Esto requiere que el SynSpand[®] fluya al interior de la estructura en panel de abeja y adopte alguna similitud estructural y dimensional con la del espacio abierto de la estructura en panel de abeja en la que fluye. Esta técnica garantiza que el SynSpand[®] está en contacto con la superficie de la estructura en panel de abeja sobre la cual se dispuso originalmente, ya sea la superficie superior o la inferior de la estructura en panel de abeja, y las paredes de las células abiertas del panel de abeja. Es inevitable que alguna cantidad de la película de SynSpand[®] se quede sobre esa superficie. Un calentamiento adicional provoca que la resina de matriz fluya y se pandee en el núcleo de la estructura en panel de abeja, y que las partículas expansibles *in situ* se expandan, preferiblemente antes de la gelación de la resina de matriz, principalmente en la dirección "z" (véase la discusión en el párrafo de unión en las columnas 9 y 10 del documento US nº 5.397.611), y permite el curado del SynSpand[®] expandido en el panel de abeja. Esto sirve para reforzar y rigidizar la estructura en panel de abeja sin añadir excesivamente peso a la estructura. Sin embargo, las pequeñas cantidades de SynSpand[®] que queda sobre la superficie superior o inferior del panel de abeja también van a expandirse. Además, el pandeo de la resina provoca que entre en contacto con las paredes del núcleo de panel de abeja antes de la expansión, por tanto la expansión no sólo es en la dirección "z", sino que también comienza desde la pared para rellenar el centro del núcleo; lo que es contrario al tipo de expansión que se desearía. La pequeña cantidad de SynSpand[®] que queda sobre la superficie superior o inferior puede mejorarse en cierta medida aplicando una película adhesiva sobre esa superficie en la que puede solubilizarse el SynSpand[®] residual.

Una deficiencia en la tecnología de SynSpand[®] de película fina se encuentra en el hecho de que la parte superior de la película es el área superficial expuesta principalmente para la expansión. Dado que los bordes de la película presentan relativamente poca del área superficial de la películas, y el procedimiento de moldeo de elección fuerza que los bordes entren en contacto con las paredes de las células abiertas de la estructura en panel de abeja seguido por el pandeo, la expansión debe producirse necesariamente desde y en la dirección "z" y también desde las paredes del núcleo. Esta concentración de expansión esencialmente en una única superficie no logra optimizar la relación de resistencia mecánica/densidad/rigidez en tales estructuras en panel de abeja y no permite fácilmente el refuerzo dentro de las células abiertas de la estructura en panel de abeja mediante fibras de filamento continuo alineadas normales a la superficie de la estructura en panel de abeja. En el escenario de pandeo, la expansión en la dirección "z" provoca que la resina se corte en alguna parte del espacio abierto que está rellenándose. A menos que el contacto con la resina sea sin costuras gracias a un mezclado en fundido de la diferente película de resina, existe una oportunidad de que la resina forme una interfaz dentro del espacio abierto que presenta una integridad estructural inferior al resto de la estructura de polímero expandido. Además, la tecnología de SynSpand[®] de película fina no permite fácilmente combinaciones estructurales con estructuras de filamento continuo de una manera que maximice la rigidez y la resistencia mecánica para estructuras de espuma sintáctica incorporadas en una estructura en panel de abeja tradicional.

60 La invención

Esta invención se refiere a estructuras adhesivas sólidas, cargas de núcleo y materiales de refuerzo, y elementos de fijación que se basan en tecnología de espuma sintáctica y son adecuados para su utilización en muchas industrias diferentes, tales como aeroespacial, automóvil, construcción de edificios y similares. Más específicamente, esta invención se refiere al refuerzo o rigidización de un material estructural celular normalmente abierto (tal como cualquier estructura en panel de abeja (tal como las descritas anteriormente), cualquier estructura tubular, cualquier

estructura de canal y similar). La invención es un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible tal como se expone en las reivindicaciones, que puede ubicarse dentro de una parte interior hueca del material estructural mencionado anteriormente. Esta invención implica formas de un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado que puede utilizarse más convenientemente y funciona más eficazmente en el refuerzo y rigidización de un material estructural celular normalmente abierto. La invención se refiere a un material estructural que contiene al menos uno de los materiales compuestos monolíticos de formación de núcleo resistentes al pandeo expansible ubicados dentro de una parte interior hueca del material estructural. La invención también se refiere al procesamiento utilizando el material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado de la invención.

El material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado comprende partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* incompatibles que contienen agente de expansión en las mismas, distribuidas esencialmente de manera uniforme en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible con la que son incompatibles cuando las partículas termoplásticas están en el estado termoexpansible. Cuando el material compuesto monolítico contiene una resina de matriz termoendurecible, la resina no está completamente curada o está en un estado de curado tal que inhibe el grado de expansión deseado del material compuesto. Preferiblemente, la resina carece de un grado de reticulación que muestra un aumento de viscosidad en el material compuesto. El material compuesto contiene una densidad esencialmente uniforme y grosor a lo largo de su ancho y presenta una forma externa y tamaño que es dimensionalmente similar a un componente interior hueco del material estructural.

El término "Preconformado" significa que el material compuesto monolítico no experimenta un procedimiento de conformado cuando se introduce en el componente interior hueco del material estructural. Ya está conformado para su introducción en el componente interior hueco. La expresión "dimensionalmente similar" significa que cuando el material compuesto de formación de núcleo está colocado en el componente interior hueco del material estructural y se calienta suficientemente para provocar la expansión isotrópica de las partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles, el material compuesto de formación de núcleo se expande uniformemente para provocar la formación de una espuma sintáctica, especialmente una espuma sintáctica de células cerradas, que presenta una interfaz esencialmente sin defectos con la(s) pared(es) del componente interior hueco y presenta una densidad esencialmente uniforme en su totalidad. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "monolítico" significa algo que es esencialmente uniforme y sustancial o inflexible en cuanto a la calidad o carácter. La expresión "estado termoexpansible" significa las partículas termoplásticas expansibles *in situ* calentadas hasta un estado en el que el agente de expansión en las partículas se expande; esto significa que la resina termoplástica en las partículas se ablanda suficientemente de modo que las partículas se expanden en tamaño. La expresión "resistente al pandeo" significa resistir al hundimiento o la flexión, en o como si fuera en peso o presión cuando se coloca el material compuesto en el componente interior hueco del material estructural, de manera suficiente para evitar el pandeo del material compuesto en el interior hueco. La expresión "sin defectos" significa que se rellenan los defectos inherentemente presentes en la pared y se sellan mediante el material compuesto expandido. La expresión "esencialmente uniforme" significa que el producto presenta una uniformidad recomendada según un patrón predeterminado.

El material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles puede formar microcélulas cerradas tras la expansión isotrópica, distribuidas de manera esencialmente uniforme en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible. El material compuesto monolítico contiene una densidad esencialmente uniforme y grosor a lo largo de su ancho. Además el material compuesto monolítico presenta una forma externa y tamaño que es dimensionalmente similar a un componente interior hueco de un material estructural que es de aproximadamente 1,01 a aproximadamente 4 veces mayor que el volumen de material compuesto monolítico. En otras palabras, el material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de la invención presenta una forma y presenta dimensiones que, en una realización preferida, corresponde esencialmente con la forma y es al menos casi proporcional a las dimensiones del componente interior hueco de un material estructural en el que puede insertarse fácilmente y expandirse isotrópicamente para formar una espuma sintáctica con microcélulas cerradas. La conformación de la forma y la dimensión del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de la invención con respecto al componente interior hueco de un material estructural es significativa para lograr las ventajas de la invención preferida. La proporcionalidad de la dimensión del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo con respecto al componente interior hueco es tal que el material compuesto se expande isotrópicamente de aproximadamente 1,01 a aproximadamente 4 veces en volumen para rellenar completamente el componente interior anteriormente hueco. En la realización preferida, la superficie de extremo del material compuesto monolítico se conforma apropiadamente de manera que puede permanecer dentro del componente interior hueco sin tocar ninguna de las paredes laterales del componente interior hueco.

La resistencia al pandeo es una característica importante del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo. La resistencia al pandeo debe existir en el momento en el que se inserta el material compuesto monolítico en el componente interior hueco del material estructural. La resistencia al pandeo es acorde con la similitud de dimensión del material compuesto monolítico con la del componente interior hueco. Cuanto más estrecha es la similitud de dimensión, mayor debe ser la resistencia al pandeo. En otras palabras, el material

compuesto monolítico debe poder insertarse en el interior hueco sin enganche del material compuesto sobre ninguna superficie del interior hueco durante la inserción. Preferiblemente, el material compuesto monolítico debe presentar suficiente resistencia al pandeo para que el material compuesto no experimente pandeo una vez que se coloca en el componente interior hueco del material estructural.

5 La expresión "expansión isotrópica" tal como se utiliza en la presente memoria significa la expansión a lo largo de todos los ejes o direcciones hasta que una(s) parte/partes de superficie del material compuesto monolítico durante la expansión entra(n) en contacto con, y forma(n), una interfaz esencialmente sin defectos con la(s) pared(es) del componente interior hueco. Por ejemplo, el componente interior hueco puede presentar una superficie irregular de tal manera que una parte de la superficie exterior del material compuesto monolítico puede estar dimensionalmente próxima a una parte yuxtapuesta de la superficie irregular. Durante la expansión tal superficie exterior más próxima puede crear una interfaz sin defectos con las partes de pared más próximas antes de que otras partes de las superficies exteriores creen una interfaz sin defectos con otras partes de pared yuxtapuestas del componente interior hueco. En muchos casos, el material compuesto monolítico puede colocarse en contacto con un segmento de la superficie de pared del componente interior hueco antes de iniciarse la expansión. En estos casos, la "expansión isotrópica" continúa pero los ejes o las direcciones pueden reorientarse de tal manera que se producen múltiples expansiones isotrópicas dentro del material compuesto monolítico en expansión. El efecto global de tal expansión es que el material compuesto monolítico expandido presenta una densidad esencialmente uniforme en su totalidad.

20 La densidad uniforme de la espuma sintáctica de la invención derivada de la expansión isotrópica del material compuesto monolítico significa que la densidad en cualquier dirección es esencialmente uniforme, es decir, la densidad no difiere en más de aproximadamente ± 5 por ciento (%) en peso en cualquier dirección. Sin embargo, pueden crearse intencionadamente diferencias de densidad en la espuma sintáctica resultante. Por ejemplo, pueden incluirse cargas o fibras de refuerzo que están ubicadas en segmentos preferidos de la espuma sintáctica resultante de modo que el material compuesto de espuma sintáctica resultante presenta un refuerzo aumentado en esos segmentos.

30 El material compuesto de la invención puede ser un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo reforzado con fibras de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible que contiene una densidad esencialmente uniforme y grosor a lo largo del ancho del material compuesto y que presenta una forma externa y tamaño que es dimensionalmente similar a un componente interior hueco de un material estructural. En esta realización, la fibra puede estar presente como filamento continuo, estopa continua, fibras cortadas o discontinuas, fibras hiladas, esterilla fibrosa o redes fibrosas, o cualquier combinación de los mismos. Las fibras pueden alinearse esencialmente con la orientación de aspecto del material compuesto monolítico, suponiendo que el material compuesto monolítico presenta una orientación de aspecto. En muchos casos, las fibras pueden alinearse en una única dirección o más de una dirección. Por ejemplo, puede utilizarse una estopa filamentosa que presenta una torsión, imponiendo así una alineación en diversas direcciones todas ellas dentro del mismo componente fibroso del material compuesto. El refuerzo de fibras puede ser de fibras orgánicas o inorgánicas. En la invención preferida, al menos una parte del refuerzo de fibras se realiza de una fibra que conduce el calor mejor que la resina de matriz termoendurecible del material compuesto. Lo más preferiblemente, el refuerzo de fibras se realiza de un material a base de carbono o metal, tal como acero, aluminio, grafito, carbono no grafito (incluyendo fibras a base de brea), y puede incluir fibras de alto rendimiento tales como fibras de poliarilamidas y poliarilimidadas, poliéter cetonas aromáticas tales como PEEK, PEK y/o PEKE, y similares. En una realización preferida, la fibra es una estopa filamentosa que está alineada centralmente desde el interior del material compuesto monolítico y se extiende desde la parte inferior hacia la parte superior del material compuesto monolítico.

50 El material compuesto monolítico también puede contener cargas de refuerzo que son materiales, que potencian la tenacidad o resistencia a la tracción del producto expandido, curado resultante. Las cargas pueden ser de cualquiera de los tipos conocidos que se utilizan en resinas termoendurecibles para potenciar de tenacidad y/o resistencia a la tracción en resinas termoendurecibles curadas. Pueden incluirse cargas exclusivamente, o además, con el fin de alterar la viscosidad del material compuesto monolítico.

55 La invención se refiere a estructuras de moldeo que funcionan como estructuras adhesivas sólidas, cargas de núcleo y materiales de refuerzo, y/o elementos de fijación que se basan en tecnología sintáctica y son adecuadas para su utilización en muchas industrias diferentes, tales como aeroespacial, automóvil, construcción de edificios y similares. Una aplicación preferida del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible que contiene una densidad esencialmente uniforme y grosor a lo largo del ancho del material compuesto y que presenta una forma externa y tamaño que es dimensionalmente similar a un componente interior hueco de un material estructural, es para formular la resina de matriz para que sea un adhesivo tal que se une de manera adhesiva a la(s) pared(es) del componente interior hueco y forma una interfaz adhesiva esencialmente sin defectos con la(s) pared(es) del componente interior hueco. Debido a la similitud de forma del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible de la invención, es posible producir estructuras adhesivas sólidas, cargas de núcleo y materiales de refuerzo, y/o elementos de fijación que son relativamente más fáciles de emplear y

que proporcionan una funcionalidad sorprendentemente mejor. Por ejemplo, se describe en las patentes US nº 5.234.757; nº 5.397.611; nº 5.540.963 y nº 5.783.272 que las películas de espuma sintáctica que se venden ahora comercialmente como SynSpand[®], pueden aplicarse en múltiples pliegues para dar estructuras más grandes que pueden rellenar, por ejemplo, un espacio abierto (o núcleo hueco o célula abierta) de una estructura aeroespacial en panal de abeja. Sin embargo, debido a las características de pandeo de SynSpand[®], no es posible formar fácilmente una estructura moldeable que se adapte a las dimensiones del núcleo o espacio abierto que no se enganche cuando se introduce en el espacio abierto o núcleo hueco de la estructura en panal de abeja. En segundo lugar, las estructuras en múltiples pliegues no pueden presentar variabilidad en el refuerzo creado dentro de la estructura en pliegues sin realizar diferentes capas fijas de SynSpand[®] con diferentes propiedades de refuerzo y aplicar en pliegues tales capas. Además, cada una de las capas debe disponerse antes de insertar la estructura en múltiples pliegues en el núcleo hueco. Esto es una actividad que requiere mucho tiempo y debe hacerse que la estructura en pliegues resultante pierda su flexibilidad con el fin de evitar el enganche al insertarse en el interior hueco. Además, las capas de SynSpand[®] que se extruyen para dar una estructura en panal de abeja requieren mucho tiempo desde la disposición de las capas hasta la extrusión y el curado de SynSpand[®] dentro del panal de abeja. Tal como se indicó anteriormente, cuando se conforma SynSpand[®] dentro de una célula abierta de una estructura en panal de abeja, realizará la mayor parte de su expansión en la dirección "z" porque SynSpand[®] se introduce en la célula abierta y se detiene por las paredes de la célula abierta. Las expansiones en las direcciones "x" e "y" se ven inhibidas por las paredes.

La presente invención realiza el refuerzo y/o rigidización de un elemento estructural que contiene una parte interior hueca. Esto se logra formando un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de la invención que presenta una densidad esencialmente uniforme y grosor a lo largo del ancho del material compuesto y que presenta una forma externa y tamaño que es dimensionalmente similar a un componente interior hueco del elemento estructural, por ejemplo, una estructura en panal de abeja. Esto permite insertar el material compuesto monolítico en la parte interior hueca del elemento estructural, tal como una célula hueca de una estructura en panal de abeja, sin rellenar la parte interior hueca. Si la parte interior hueca contiene más de una abertura para insertar el material compuesto, entonces esa abertura se cierra tal como para permitir que el material compuesto monolítico se encuentre completamente en la parte interior hueca. Entonces se calienta la parte interior hueca suficientemente para provocar que la resina de matriz del material compuesto monolítico fluya y las partículas termoplásticas expansibles *in situ* se expandan isotrópicamente de manera simultánea mediante lo cual el material compuesto se expande uniformemente esencialmente en todas las direcciones (es decir, las direcciones "x", "y" y "z") o esencialmente en las direcciones "x" e "y", para provocar la formación de una espuma sintáctica, especialmente una espuma sintáctica de células cerradas, que presenta una estructura microcelular esencialmente uniforme y una interfaz con menos defectos con la(s) pared(es) de la parte interior hueca del elemento estructural, por ejemplo, la estructura en panal de abeja. En otras palabras, es la reducción de viscosidad de la resina de matriz la que permite que el agente de expansión en las partículas termoplásticas expansibles *in situ* fuerce la expansión de la resina termoplástica en la que se incrusta. Con los cambios de fase de la resina de matriz, hay una expansión acorde del agente de expansión en las partículas expansibles, hasta cuando se limita finalmente la expansión por la resina de matriz que alcanza un estado de gelación que pone una limitación a la expansión del agente de expansión. Cuando la resina de matriz es una resina termoendurecible, se permite que se cure para formar un grado de rigidez que se busca para la espuma sintáctica. En el caso en el que la resina de matriz es una resina termoplástica, la expansión se limita por la presión de la resina termoplástica y la colisión de las partículas en expansión. Puede colocarse una capa adhesiva sobre la abertura a la parte interior hueca durante tal expansión mediante lo cual el material compuesto de espuma sintáctica monolítico expandido se une adhesiva y solidariamente a la capa adhesiva. Si se desea, puede colocarse una capa de metal o plástico sobre la abertura a la parte interior hueca durante tal expansión y el material compuesto de espuma sintáctica monolítico expandido se une adhesiva y solidariamente a la capa de metal o plástico. Si se desea, puede utilizarse en su lugar una placa de sellado que no se une al material compuesto de espuma sintáctica monolítico expandido. Puede retirarse tras completarse la expansión.

Otra forma de realización de esta invención es un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de la invención que está reforzado por fibras filamentosas y puede anclarse adhesivamente en un interior hueco de elemento estructural. En particular, esta realización contempla crear al menos un interior hueco que se extiende a través de una pluralidad de capas de un material compuesto y rellenar tal interior hueco con el material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo reforzado por fibras de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible, de la invención, y mediante expansión térmica del material compuesto monolítico, formar un anclaje adhesivo en cada capa del material compuesto a través del cual se extiende el interior hueco, reforzando y sujetando así el material compuesto dentro de una estructura reforzada. Esta realización de la invención puede aplicarse especialmente a su utilización para reforzar estructuras en panal de abeja incluyendo en el material compuesto monolítico el componente de fibras filamentosas de tal manera que se alinea de superficie a superficie de la estructura en panal de abeja, y a través de capas adhesivas proporcionadas sobre tales superficies antes del curado y la expansión del material compuesto monolítico, las fibras filamentosas se unen a las capas adhesivas, reforzando así enormemente la resistencia mecánica de la estructura en panal de abeja y cualquier película que se una a las capas adhesivas en el lado de las mismas orientado lejos de la estructura en panal de abeja. Pueden realizarse estructuras intercaladas que presentan gran resistencia mecánica y utilidad que comprenden una capa exterior (tal como películas de metal, plástico, papel, capas reforzadas con fibras, y similares), seguido por una capa adhesiva sin curar, rellenándose el panal de abeja

(total o parcialmente) con los materiales compuestos monolíticos sin curar y sin expandir de la invención, otra capa adhesiva, otra capa en panal de abeja rellena de manera similar, una capa adhesiva adicional, y por último, otra capa exterior. Esta estructura intercalada puede someterse a calor y presión para facilitar la expansión isotrópica y el curado de los materiales compuestos monolíticos y el curado de las capas adhesivas. Esto producirá un material compuesto multifacético que presenta gran utilidad en una variedad de campos, tales como aeroespacial, estructuras de automóviles, estructuras de edificios y similares.

Una forma de realización adicional de la invención se refiere a adelantar el refuerzo y sujeción de un material compuesto tal como se expuso en el párrafo anterior. En esta realización adicional, el material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de la invención se introduce en el interior hueco común del material compuesto que va a unirse, presenta al menos una parte de extremo que se extiende fuera de la superficie exterior del material compuesto, y durante la expansión térmica del material compuesto monolítico, se permite que la parte de extremo se expanda más que el espacio de confinamiento que limita la expansión que se produce dentro del interior hueco. Esa parte de extremo puede presionarse durante el procedimiento de curado para forzar que la resina y las fibras de refuerzo en la misma se expandan más allá del tamaño del diámetro de la abertura del interior hueco en la superficie exterior del material compuesto. Aplicando una presión de formación sobre la parte de extremo, se aplana en cierta medida para formar una cabeza de elemento de fijación reforzado con fibras de espuma sintáctica expandida que termina la espuma sintáctica derivada mediante expansión térmica del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible.

Pueden aumentarse las presiones de fijación en la espuma sintáctica reforzada con fibras formada mediante la expansión térmica y el curado del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles en una resina de matriz termoendurecible utilizando una formulación de resina de matriz que se encoge durante el curado, provocando así que el refuerzo de fibras se tense más dentro de la espuma sintáctica.

La ventaja de tal estructura de elemento de fijación es el hecho de que sólo se necesita que un extremo del interior hueco se extienda a través de la superficie de la superficie exterior de los materiales compuestos. Además, el anclaje de la espuma sintáctica de la invención en el interior hueco puede potenciarse variando el diámetro del interior hueco de tal manera que se permite que la espuma sintáctica se expanda más en partes del interior hueco, especialmente a una distancia del extremo abierto del interior hueco que sale a la superficie exterior del material compuesto que está reforzándose por el elemento de fijación.

En una forma de realización adicional de la invención, se desea que durante el procedimiento de conversión del material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo de la invención en una espuma sintáctica, la temperatura aplicada sea lo suficientemente alta como para provocar la expansión de las partículas termoplásticas antes de la gelación de la matriz de resina. Esto permite que las partículas expansibles *in situ* se expandan en una matriz que normalmente antes de la gelación habrá perdido algo de viscosidad favoreciendo así el procedimiento de expansión, y que tras la gelación impedirá la expansión de las partículas expansibles *in situ* mediante el aumento de la viscosidad.

Esta invención se refiere a un procedimiento para reforzar y/o rigidizar una estructura en panal de abeja que comprende insertar en una parte interior hueca seleccionada (es decir, núcleo hueco, célula, orificios o paredes) de una estructura en panal de abeja, un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo preformado de la invención que presenta partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles, que forman microcélulas cerradas tras la expansión isotrópica, en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible, material compuesto que presenta una forma externa y tamaño que es dimensionalmente similar a la parte interior hueca de la estructura en panal de abeja, calentar el material compuesto hasta una temperatura que provoca la expansión isotrópica de las partículas termoplásticas expansibles *in situ* en el material compuesto y la expansión del material compuesto dentro de la estructura en panal de abeja de la parte interior para lograr una interfaz sin defectos con la pared de la estructura en panal de abeja de la parte interior.

Los procedimientos para formar materiales compuestos monolíticos de formación de núcleo resistentes al pandeo preformados de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles, que forman microcélulas cerradas tras la expansión isotrópica, en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible, incluyen preparar los materiales compuestos monolíticos mediante procedimientos de extrusión, pultrusión o colada. En estos procedimientos, todos los componentes para preparar el material compuesto monolítico se combinan en un equipo de mezclado convencional, con la excepción de cualquier componente fibroso continuo que se convierta en un componente del material compuesto monolítico. En ausencia de cualquier componente fibroso continuo, la combinación de componentes puede extruirse o colarse en la forma de material compuesto monolítico deseada. Cuando se incorporan componentes fibrosos continuos en el material compuesto monolítico, es deseable realizar el material compuesto monolítico mediante procedimientos de pultrusión. La longitud deseada del material compuesto monolítico en el caso de la extrusión y pultrusión puede lograrse cortando los exudados con una cuchilla u otro dispositivo de corte. La longitud del material compuesto en el caso de la colada se determina mediante el tamaño y la forma del molde utilizado en la colada.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva de una sección de estructura en panal de abeja de la técnica anterior.

La figura 2 es una vista en perspectiva de un núcleo de panal de abeja de la técnica anterior.

La figura 3 comprende las figuras 3a, 3b y 3c, que representan insertos de material compuesto monolítico de diferentes formas para núcleo de panal de abeja, tal como se representa en perspectiva desde arriba en la figura 3d.

La figura 4 comprende una vista en sección de un aparato de extrusión/pultrusión para realizar materiales compuestos monolíticos de la invención.

La figura 5 es una vista en sección transversal de material compuesto monolítico tomada a lo largo de las líneas 5-5'.

La figura 6 es una vista esquemática en sección de un segmento de aparato de pultrusión para realizar los materiales compuestos monolíticos de la invención.

La figura 7 es una vista esquemática en sección transversal de la figura 6 tomada a lo largo de las líneas 7-7'.

La figura 8 es una colección de figuras. La figura 8a es una vista esquemática en sección de un segmento de un aparato de pultrusión de múltiples orificios para realizar los materiales compuestos monolíticos de la invención. La figura 8b es la vista en sección transversal a lo largo de la línea 8-8'.

La figura 9 comprende la figura 9a que muestra una bandeja de colada para realizar materiales compuestos monolíticos de la invención, tal como se muestra en la figura 9b.

Descripción detallada de la invención

SynSpand[®] ha hecho importantes avances al empleo de películas de espuma sintáctica, especialmente en aplicaciones aeroespaciales. Tal como se indica anteriormente en las patentes US nº 5.234.757; nº 5.397.611; nº 5.540.963; y nº 5.783.272, se utilizan normalmente películas de espuma sintáctica, tales como SynCore[®], en aplicaciones críticas de rigidez. La rigidez a la flexión de una estructura es proporcional a la tercera potencia del grosor (T^3). Una fluctuación relativamente ligera en el grosor dará como resultado una variación significativamente grande en la rigidez. La técnica enseña que el control del grosor de película es un parámetro de fabricación crucial en la preparación de una estructura compuesta moldeada a partir de espumas sintácticas. El volumen de espacio (células de espuma) en películas de espuma sintáctica uniformes delgadas tales como SynCore[®] se logra sustituyendo microesferas huecas ligeras por la resina de matriz relativamente densa en una base de volumen a volumen. Una barrera física y un obstáculo del proceso limitan la cantidad de volumen de espacio que puede lograrse.

La barrera física se produce a la fracción de empaquetamiento máximo. Reconociendo que el objetivo implica empaquetar esferas en un volumen fijado, se produce un empaquetamiento máximo cuando se desarrollan contactos de punto a punto entre las esferas de empaquetamiento más cercanas/adyacentes. Más allá de este punto, es físicamente imposible empaquetar cualquier esfera adicional en este volumen fijado. Para esferas monodispersadas, esto representa aproximadamente el 64% del volumen de empaquetamiento. En sistemas de esferas multidispersadas disponibles comercialmente, la reducción de peso está limitada por la fracción de empaquetamiento del sistema particular.

Desde un punto de vista de procesamiento, la adición de microesferas de vidrio a una resina de matriz aumenta la viscosidad de la resina, similar a la de añadir cargas o agentes tixotrópicos a la resina. Este aumento de viscosidad se debe a una interacción entre el flujo de resina y la superficie de la esfera. En términos simples, a medida que la resina se mueve por una esfera, confiere una fuerza de arrastre igual y opuesta sobre la superficie de la esfera y desarrolla una tensión de cizalladura a través del centro de la esfera. Normalmente, la resistencia a la cizalladura de las esferas huecas es baja y durante el procesamiento la viscosidad de la resina aumenta proporcionalmente al volumen de las esferas huecas añadidas. Como resultado del aumento proporcional en la tensión de cizalladura provocada por el aumento de la viscosidad de la resina, se produce daño/fractura de las esferas. Esta tensión de cizalladura es la causa primaria de daño/fractura de las esferas durante el procesamiento. Una vez que las esferas están dañadas, se invalida la ventaja de ahorro de peso del uso de esferas huecas.

La presente invención establece que estas limitaciones relacionadas con las esferas se evitan mediante el uso de partículas termoplásticas expansibles para generar *in situ* microesferas a partir de una película delgada para producir una película de espuma sintáctica delgada (aunque más gruesa). Estas partículas termoplásticas expansibles *in situ* presentan características de comportamiento y procesamiento similares a pigmentos y cargas. El tamaño de partícula promedio de las partículas expansibles *in situ* termoplásticas es normalmente un orden de magnitud, o más, más pequeño que la esfera hueca preexpandida utilizada en espumas sintácticas de película

delgada comerciales. Por ejemplo, para un volumen dado, puede añadirse un número significativamente mayor de partículas no expandidas a un volumen dado de resina en comparación con las esferas preexpandidas. Puesto que la expansión tiene lugar *in situ* durante la etapa de curado, la sensibilidad a la cizalladura de las esferas huecas preexpandidas no supone un problema.

5 El empaquetamiento de las esferas expandidas es también más eficaz debido a la expansión *in situ*. Durante el curado, la viscosidad de la resina de matriz, aún cuando puede procesarse a temperaturas de manipulación normales, tales como a aproximadamente temperatura ambiente (aproximadamente 15-37°C) o temperaturas de manipulación convencionales (que pueden variar de aplicación a aplicación), disminuye con el aumento de temperatura y puesto que las esferas no expandidas no están en una configuración de contacto punto a punto, su entorno es móvil y esto permite a cada partícula expandirse dentro de la película. Esta movilidad da como resultado una estructura reticular de microesferas más densamente empaquetadas. Sin embargo, en la práctica general de la invención, la película se cortará al tamaño del molde. Como resultado, debido a que las fuerzas de expansión se dirigen en las tres direcciones, esta movilidad es inicialmente de manera principal en la dirección "z" hacia arriba en vez de en las direcciones "x" e "y" hacia los lados. A medida que tiene lugar la expansión, las superficies de borde de la película se alargan, de modo que exponen más partículas al calor a través de las superficies de borde. Como resultado, más partículas en las superficies de borde inician la expansión de modo que una mayor proporción de las partículas continúan expandiéndose en la dirección "z".

20 Habiendo colocado la película en el molde de manera que los bordes de la película lindan o esencialmente lindan con la pared o las paredes del molde, se magnifica la expansión hacia arriba. Las paredes de confinamiento inhiben la expansión libre de las partículas en las microesferas de modo que las fuerzas de expansión internas en las partículas en las paredes se dirigen más en la dirección z inicialmente. Podría esperarse que los bordes de la película se elevarían a mayores alturas en una expansión libre vertical por lo demás, pero éste no es el caso típico. La expansión vertical libre de la película da como resultado una elevación generalmente uniforme de la película. Esto significa que las superficies de la película expandida, que finalmente entran en contacto con las paredes del molde, son esencialmente uniformes en grosor dando como resultado un producto moldeado de uniformidad excepcional tanto en densidad pero también en grosor de la piel superficial en los bordes y las superficies.

30 Sin embargo, en el caso de la película SynSpand[®], cuando se aplica a través de la boca abierta de una célula abierta de una estructura, la aplicación de calor provocará que la resina en la misma pierda viscosidad y provoca que la película se pandee. La película con pandeo recubre la abertura de la célula en forma de una película cóncava, y al producirse expansión en la dirección "z", partes opuestas de la misma superficie de película están enfrentadas o esencialmente enfrentadas entre sí y la expansión a partir de esas partes se encontrará en algún espacio intermedio. En consecuencia, se formará una interfaz de resina y la extensión de la interfaz que representa una línea de falla sin costura dentro de la película expandida dependerá de la viscosidad de la resina y la capacidad de la resina para reparar una línea de falla en la película. Incluso si se crea una línea de falla sin costuras, existe la posibilidad de que la línea de falla represente una debilidad en la espuma sintáctica. Además, al producirse expansión en la película con pandeo en el interior del interior cóncavo de la película, existe la posibilidad de que la densidad en el interior de la película expandida y curada sea menor que en la pared de la estructura de células abiertas.

45 Si se utilizan múltiples capas de SynSpand[®] para rellenar las aberturas de una estructura de células abiertas, entonces el mismo problema referente a líneas de falla se extiende a la unión de las superficies enfrentadas de manera opuesta de las películas durante sus expansiones.

Esta invención abarca materiales compuestos monolíticos resistentes al pandeo que son esencialmente uniformes y de tamaño sustancial en relación con la célula abierta en la que se colocan o son de calidad o carácter inflexible. Esto significa que el material compuesto es lo suficientemente firme como para colocarse en la célula abierta y lo suficientemente grande como para expandirse fácilmente hasta el tamaño de y ajustarse a las dimensiones de la célula abierta. El material compuesto de la invención presentará normalmente una dimensión mayor que la otra, y normalmente la dimensión mayor se configura con la dimensión mayor de la célula abierta en la que se coloca el material compuesto. Como resultado, se espera que el material compuesto de la invención presente una razón de aspecto que se ajusta a o similar a la razón de aspecto de la célula abierta. En la mayoría de los casos, el material compuesto monolítico de la invención presentará el aspecto de un tapón que se ajusta generalmente con la geometría de la célula abierta de la estructura en la que se colocan. La conformidad general no requiere que el tapón replique la geometría de la célula abierta, simplemente que el tapón pueda expandirse uniformemente dentro de la célula abierta y se una sin costuras a la(s) pared(es) de la célula abierta. Sin embargo, el tapón puede replicar la geometría de la célula abierta.

60 Además, el tapón es normalmente suficiente para expandir y sellar la célula abierta en la que se coloca. En el caso habitual, un tapón es suficiente para sellar una única célula abierta. Algunos pueden buscar evitar esta invención utilizando las ventajas de la invención y competir sin infringir en virtud de utilizar más de un tapón por célula abierta. Aunque tal utilización no sería ventajosa con respecto a la utilización de un único tapón, tal utilización sería equivalente en rendimiento siempre que cualquier interfaz entre los tapones durante la expansión sea totalmente sin costuras. Se contempla que tal cosa está dentro de las reivindicaciones de esta invención.

Los materiales compuestos monolíticos o tapones de la invención se colocan fácilmente en la célula abierta de la estructura. Por ejemplo, un tapón puede colocarse físicamente, a mano, en una célula abierta de un panal de abeja. En la mayoría de los casos, ésta será la manera preferida de emplear los tapones. Sin embargo, pueden utilizarse medios más automáticos para suministrar el tapón a la célula abierta. Por ejemplo, pueden alimentarse tapones a una corriente de nitrógeno líquido gaseoso con temperatura moderada con otro gas a temperatura ambiente de modo que si los tapones se fabrican con una resina de matriz termoendurecible que puede curarse con calor, la temperatura puede controlarse para reducir, si no eliminar, el avance del curado del tapón. La corriente actúa como una fuerza neumática para suministrar el tapón a través de un tubo flexible a un sistema de suministro al final del tubo para su inserción en la célula abierta. El sistema de suministro puede ser un dispositivo que funciona como una abertura de tipo obturador de hojas que abre y sella un tubo flexible a través del que se suministra el tapón. El obturador de hojas comprende hojas deslizantes solapantes que pueden abrirse o cerrarse simultáneamente para o bien abrir o bien sellar una abertura como un obturador de hojas abre y cierra una abertura de lente. El sistema de suministro puede abrirse o cerrarse dependiendo del uso. Por ejemplo, las hojas del obturador, ubicadas sobre una célula abierta, pueden abrirse para permitir que la corriente de gas fuerce un tapón suspendido al interior de una célula abierta. Las hojas del obturador pueden ponerse en la posición cerrada con el suministro de un único tapón a una única célula abierta. Esto puede repetirse sin dañar ninguno de los tapones o dejar que ninguno de los tapones se cure por adelantado. La temperatura de la corriente de gas puede mantenerse por debajo de la temperatura ambiente hasta aproximadamente -40°C, si se desea. Las hojas del obturador pueden controlarse mecánica o electrónicamente, justo como están en un funcionamiento de lente de cámara. El nitrógeno líquido vaporizado empleado neumáticamente puede permitir exhalar desde un tanque a una línea de chorro de gas a la que se añade una corriente de aire. Su velocidad de vaporización se controla para garantizar la temperatura de la corriente combinada de corriente de aire/nitrógeno. La temperatura de la corriente combinada de aire/nitrógeno se monitoriza mediante uno o más termopares para garantizar que la temperatura de la corriente combinada es la que se busca. Esa corriente combinada puede alimentarse a un tubo de inserción de tapones que contiene una abertura a través de la cual se deja depositar un tapón en la corriente fría. Los tapones se mantienen en un tubo de depósito de tapones, un extremo del cual se conecta con la corriente y contiene un obturador de hojas similar que abre y cierra conjuntamente con la abertura de obturador de hojas que abre y sella el sistema de suministro del dispositivo. El otro extremo del tubo de depósito de tapones se abre al operario y permite la introducción de tapones en el tubo. Cuando se suministra un tapón a la célula abierta, otro tapón se arrastra automáticamente a la corriente combinada, y el proceso se repite en otra célula abierta. Otros dispositivos para suministrar el tapón resultarán evidentes para el usuario de la invención.

El material compuesto de la invención puede prepararse de varios modos y con una variedad de sistemas de resina para lograr las ventajas expuestas en la presente memoria. La formulación de la película estará dictada por la aplicación de utilización final específica del tapón y la espuma sintáctica moldeada resultante, así como el procedimiento empleado en la preparación de los tapones. Por tanto, no se pretende que esta descripción se limite a ninguna aplicación específica y a ninguna formulación y proceso de fabricación específico.

Los tapones de la invención pueden prepararse mediante varios procedimientos. Si el tapón no contiene material fibroso de filamentos que se extiende de superficie a superficie (es decir, alineado unidireccionalmente), entonces el procedimiento preferido de preparación de los tapones es mediante extrusión o moldeo por colada. Si el tapón contiene materia fibrosa de monofilamentos que se extiende de superficie a superficie (es decir, alineado unidireccionalmente), entonces el procedimiento preferido de fabricación es mediante pultrusión o moldeo por colada. En cualquier caso y procedimiento, la primera etapa requiere el mezclado para distribuir uniformemente las partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* incompatibles que contienen agente de expansión en las mismas con una resina de matriz o bien termoplástica o bien termoendurecible o una mezcla de ambos tipos de resinas de matriz con las que las partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* son incompatibles cuando las partículas termoplásticas están en el estado termoexpansible. Tal mezclado puede efectuarse en una extrusora convencional o mezcladora de masa del tipo que se utiliza en el mezclado de tales tipos de mezclas para efectuar una distribución uniforme. Cuando la resina de matriz es una resina termoendurecible, la resina seleccionada es suficientemente líquida como para que pueda mezclarse con y humedecer las partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* incompatibles que contienen agente de expansión en las mismas. Se incluyen otros materiales en la resina de matriz/mezcla de partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* ("resina de matriz/mezcla de partículas") que afectan a algunas de las propiedades de flujo de la resina de matriz/mezcla de partículas así como a propiedades físicas del tapón expandido final preparado a partir de las mismas.

La pultrusión es un procedimiento de moldeo cerrado automatizado, continuo bien conocido que es económico para la producción de altos volúmenes de partes de sección transversal constante. Este procedimiento se basa en sistemas de tracción/retracción de tipo oruga u oscilantes para sacar fibra y resina de manera continua a través de una boquilla de acero calentada. Se saca la hebra (o bien de fibra cortada hilada o bien de fibra de filamento continuo) de soportes de material y entonces se humedece, normalmente en un baño de resina abierto. En el caso de esta invención, la resina de matriz/mezcla de partículas presenta una viscosidad superior que el sistema de resina típico utilizado en pultrusión. Para compensar esto, es deseable extruir la resina de matriz/mezcla de partículas como una mezcla viscosa fluida, que presenta frecuentemente la consistencia de una pasta, alrededor del

componente de fibra. Utilizando las composiciones de la invención, la boquilla se dimensiona para adaptarse al componente de fibra y la resina de matriz/mezcla de partículas extruida alrededor y sobre el componente de fibra. El paquete compactado entra entonces en la boquilla, en la que la parte se enfría para efectuar la forma alargada del tapón final. La parte conformada se saca de la boquilla y, finalmente a un sistema de sierra al final de la máquina. La sierra se desplaza hacia abajo mientras corta la parte para dar una longitud prefijada deseada para el tapón. Los movimientos y la velocidad del retractor y de la sierra se sincronizan, habitualmente a través de controles informatizados. Pueden pultruirse múltiples corrientes en una única boquilla con varias cavidades. Para formar partes de múltiples células o huecas, el material normalmente se enrolla alrededor de mandriles calentados que se extienden a través de la boquilla.

Si se requiere resistencia estructural fuera de eje por la aplicación de partes, puede plegarse una esterilla y/o materiales textiles cosidos en el paquete de material antes de que entre en la boquilla. Esto puede añadir cargas sustanciales al bastidor de la máquina y el sistema de tracción. Se utilizan en la actualidad sistemas impulsados hidráulicamente que pueden tirar de hasta 100.000 lbs. y perfiles estructurales de 103 pulgadas de ancho por 15 pulgadas de profundidad.

El control del calor es una variable significativa reconocida, y los aparatos de pultrusión comerciales utilizan controladores que monitorizan y mantienen una temperatura prefijada en diversas zonas por toda la boquilla y los mandriles. Para la pultrusión de hebra continua, en la que puede utilizarse un generador de radiofrecuencia (RF) en la pultrusión típica para acelerar el curado precalentando el paquete de material húmedo (en la que la energía de RF inicia el curado antes de que el material entre en la boquilla, reduciendo de ese modo el tiempo de curado en la boquilla y aumentando las velocidades de desplazamiento), en la práctica de esta invención, sin embargo, se reemplazan normalmente los generadores de RF por cámaras de refrigeración antes de entrar en la boquilla, ralentizando así cualquier curado de modo que el producto extruido resultante puede cortarse en tapones que pueden curarse cuando se depositan en células abiertas, permitiendo la expansión de los tapones dentro de las células abiertas.

En el caso típico, la resina de matriz será una resina termoendurecible, por ejemplo, poliéster, éster vinílico, epoxídica y fenólica. Sin embargo, la tecnología de pultrusión termoplástica lleva la resistencia, tenacidad, reformabilidad y reparabilidad de los materiales compuestos termoplásticos a partes pultruidas y formas estructurales. El procedimiento revierte esencialmente la pultrusión termoendurecible, porque el termoplástico se calienta para ablandarlo, y se enfría para endurecerlo. En el caso de esta invención, utilizando una resina de matriz/mezcla de partículas en la que la resina de matriz es un termoplástico, se prefiere el calentamiento antes de entrar en la boquilla porque el calentamiento no endurece permanentemente el tapón que se genera de la pultrusora.

La extrusión y la colada son técnicas industriales bien conocidas. En la práctica de esta invención, la combinación de la resina de matriz/mezcla de partículas, con o sin la inclusión de fibra cortada de refuerzo, se extruye como una masa fluida a través de boquillas que contienen orificios del tamaño apropiado para producir una varilla alargada que presenta el diámetro (o su equivalente: para formas distintas de un cilindro) que pueden serrarse al tamaño deseado para el tapón. En la colada, puede verse pasta mezclada o masas extruidas de la resina de matriz/mezcla de partículas en formas de colada dimensionadas para ajustarse a la forma del tapón deseado. Es deseable la refrigeración en la extrusión y la colada cuando la resina de matriz es termoendurecible.

Los dibujos ilustran esquemáticamente algunas de las estructuras y los procedimientos para efectuar esta invención. La figura 1 es una vista en perspectiva de una sección de la técnica anterior de la estructura 1 en panal de abeja, que comprende un núcleo de panal de abeja 2, un panel de superficie inferior de panal de abeja 3 y un panel de superficie superior de panal de abeja 4. En esta representación, la profundidad del núcleo 2 aparece relativamente poco profunda. En la mayoría de los casos, la profundidad del núcleo es mayor que su diámetro.

La figura 2 es una vista en perspectiva superior de un núcleo de panal de abeja de la técnica anterior, que comprende una abertura de núcleo de panal de abeja (es decir, pocillo de núcleo) 5 y una pared de núcleo de panal de abeja y un borde 6 de pared.

La figura 3 comprende las figuras 3a, 3b y 3c, que representan insertos (o tapones) de material compuesto monolítico expansible de forma diferente de la invención para el núcleo de panal de abeja, tal como se representa en perspectiva desde la parte superior en la figura 3d. La figura 3a es una vista en perspectiva de un tapón de forma hexagonal de la invención que corresponde a la forma del núcleo de panal de abeja 15 de la figura 3d. La resina de matriz/mezcla de partículas 9, que es el componente de resina del material compuesto que contiene partículas termoplásticas expansibles *in situ* dispersadas esencialmente de manera uniforme en un sistema de resina de matriz termoplástica o termoendurecible que es incompatible con las partículas, presenta una forma hexagonal convencional. En esta realización del tapón, la resina de matriz/mezcla de partículas 9 abarca en este caso un núcleo de fibras de refuerzo 8. El núcleo de fibras de refuerzo 8 puede estar hecho de estopa filamentososa continua, hilo y similares. También puede estar hecho de filamento continuo hilado o hilo cortado. Si el hilo está hecho de fibra cortada, se prefiere que el hilo presente una torsión o falsa torsión. En muchas realizaciones de esta invención, un tapón que contiene adecuadamente resina de matriz/mezcla de partículas puede estar libre de un núcleo fibroso dentro de la resina de matriz/mezcla de partículas. En su lugar, la resina de matriz/mezcla de partículas puede

contener fibra cortada de refuerzo dispersada uniformemente en la misma. En el caso de la figura 3b, la resina de matriz/mezcla de partículas 11 corresponde a la resina de matriz/mezcla de partículas 9 en descripción. En la figura 3b, la resina de matriz/mezcla de partículas 11 presenta una forma cilíndrica, y abarca un núcleo fibroso opcional 10, que corresponde al núcleo fibroso 8 en descripción. El tapón caracterizado en la figura 3b es adecuado para su inserción en cualquier núcleo conformado de un panal de abeja, tal como núcleos de panal de abeja que son cilíndricos, rectangulares o hexagonales (véase la figura 3d). La figura 3c representa una vista en perspectiva de un tapón de forma rectangular que contiene la resina de matriz/mezcla de partículas 13, que corresponde a la resina de matriz/mezcla de partículas 9 en descripción, y un núcleo fibroso opcional 12, que corresponde al núcleo fibroso 8 en descripción. Cualquiera de los tapones conformados de las figuras 3a, b y c puede insertarse en el núcleo hexagonal 15, siempre que su forma sea más pequeña en dimensión a la del núcleo 15. El tamaño del tapón se determina por el grado de expansión que se diseña en la formulación de la resina de matriz/mezcla de partículas y la densidad del tapón expandido que se desea.

La figura 4 comprende una vista en sección de un aparato de extrusión/pultrusión simplificado para preparar materiales compuestos monolíticos de la invención. El aparato comprende una cámara 20 de pultrusión, normalmente de forma cilíndrica, rectangular o hexagonal, una línea de flujo de resina de matriz/mezcla de partículas 21 y una zona superior en la que se transportan fibrosos 22 en contacto con la resina de matriz/mezcla de partículas, y una sección de salida 28. La resina de matriz/mezcla de partículas 26 [flujo de componente de resina del material compuesto que contiene partículas termoplásticas expansibles *in situ* dispersadas esencialmente de manera uniforme en un sistema de resina de matriz termoplástica o termoendurecible que es incompatible con las partículas que presentan una forma cilíndrica] se transporta a través de una línea de flujo 21 desde una extrusora de husillos convencional (no mostrada) a la cámara 20. Una extrusora adecuada es una extrusora de doble husillo (Theyson America, Inc., Charlotte, NC). Los componentes fibrosos 22 se sacan de la cámara 20, y el número de componentes fibrosos 22 puede oscilar entre 1 y cientos en número dependiendo del tamaño y el peso y el grado de refuerzo buscado para los tapones de la invención. La resina de matriz/mezcla de partículas 26 se fuerza alrededor del componente fibroso 22 en la cámara 20 y el flujo del material compuesto se hace pasar desde la sección 28 a través de la abertura de las boquillas con orificios y se corta dando como resultado la formación del tapón. Una cuchilla convencional (no mostrada) está aguas abajo del material compuesto 28 sirviendo para cotar el material compuesto a cualquier tamaño conveniente para su uso, tal como la profundidad del núcleo de panal de abeja en el que va a insertarse el material compuesto. El material compuesto monolítico resultante contiene partículas termoplásticas expansibles *in situ* dispersadas esencialmente de manera uniforme en un sistema de resina de matriz termoplástica o termoendurecible que es incompatible con las partículas, en esta ilustración, presentando una forma cilíndrica, que abarca las hebras fibrosas 22 y adecuado para su inserción en cualquier núcleo conformado de una estructura en panal de abeja, tales como núcleos de panal de abeja que son cilíndricos, rectangulares o hexagonales.

La figura 5 es una vista en sección transversal esquemática del sistema de material compuesto monolítico sistema en el que la resina de matriz/mezcla de partículas está en estado fluido antes de la formación del tapón, tomada a lo largo de las líneas 5-5'. El número del componente 22 puede variar tal como se indicó anteriormente.

La figura 6 es una vista en sección esquemática del segmento 40 de un aparato de pultrusión, para preparar los materiales compuestos monolíticos de la invención. Comprende una sección de alimentación cilíndrica 41, una sección de suministro cilíndrica 41 de resina de matriz/mezcla de partículas para el flujo de resina de matriz/mezcla de partículas desde una extrusora (no mostrada) en la dirección del flujo 46, un canal de paso cónico 42 para forzar la resina de matriz/mezcla de partículas a la alimentación de componente fibroso 47, una sección de alimentación fibrosa 44 sellada desde la sección 41 para transportar componentes fibrosos 47 al canal de combinación 43 en el que la resina de matriz/mezcla de partículas humedece los componentes fibrosos 47, y una parte 45 inferior abierta que alimenta al orificio de la boquilla. El orificio de la boquilla puede presentar un diámetro, o su equivalente en el caso de otras formas, que es igual al del canal de combinación 43.

La figura 7 es una vista en sección transversal esquemática de la figura 6 tomada a lo largo de las líneas 7-7'. En esta figura, los componentes fibrosos 48 superaban el número mostrado en la figura 6, ilustrando el hecho de que el refuerzo de fibra puede variar considerablemente según esta invención.

La figura 8a es una vista en sección esquemática de un segmento 50 de un aparato de pultrusión de múltiples orificios para preparar los materiales compuestos monolíticos de la invención. La figura 8b es la vista en sección transversal a lo largo de la línea 8-8'. Comprende una cubierta de cilindro superior y una pared exterior de la sección de alimentación fibrosa 51 del aparato por encima de los canales de combinación 56; una línea de alimentación cilíndrica central 52 para suministrar la resina de matriz/mezcla de partículas desde una extrusora (no mostrada); se transportan alimentaciones de componente fibroso 53 a los canales de combinación 58 a través de manguitos 55 sellantes; canales de alimentación 54 de resina de matriz/mezcla de partículas que conectan la sección de alimentación 52 de resina de matriz/mezcla de partículas y los canales de combinación 58; se suministra la resina de matriz/mezcla de partículas alimentada a la línea 52 a los canales 58 para impregnar los componentes fibrosos 53 y el material compuesto se transporta a través de las aberturas de canal 57 hasta las boquillas (no mostradas) y los mecanismos de corte (no mostrados) para preparar los tapones de la invención.

La figura 9 comprende la figura 9a que muestra una bandeja 70 de colada para preparar un material compuesto monolítico 73 de la invención, tal como se muestra en la figura 9b. La bandeja 70 está hecha de cualquiera de una variedad de materiales 72, tales como metal (por ejemplo, acero, aluminio, aleaciones metálicas, etc.), materiales cerámicos, materiales compuestos plásticos y similares, contiene pocillos de colada que replican las dimensiones del material compuesto monolítico 73. La parte superior del tapón 74 (que replica la parte inferior del pocillo 71 de colada) contiene opcionalmente una indentación de núcleo centralmente ajustada en la que en el pocillo 71 de colada se engancha friccionalmente material filamentosamente fibroso 76 y se sostiene durante el proceso de colada. La presencia del material filamentosamente fibroso 76 es opcional para la práctica de la invención. En la realización de la figura 9, el tapón 74 contiene un reborde 75 que proporciona estabilidad física cuando el tapón se coloca en el núcleo de una estructura en panal de abeja. El reborde 75 puede ser la base del tapón cuando se deposita en un núcleo de panal de abeja, o puede ser la parte superior del tapón en el núcleo de panal de abeja. Si se desea, el tapón puede fabricarse libre de un reborde.

La resina de matriz termoendurecible adecuada para su utilización en la invención comprende las normalmente utilizadas en la fabricación de espumas sintácticas SynSpand[®] y SynCore[®]. Por ejemplo, las resinas epoxídicas que curan a 350°F (177°C) y 250°F (121°C) son las resinas de matriz más comunes, aunque pueden utilizarse en la práctica de la invención matrices de resinas de bismaleimida (BMI), fenólicas, de poliéster, PMR-15 terminadas en poliimida y acetileno que se han utilizado para producir productos SynCore[®]. Sin embargo, la invención incluye también otras resinas termoendurecibles; de hecho, la invención incluye la familia de resinas termoendurecibles. Por ejemplo, también pueden utilizarse en la práctica de la invención resinas termoendurecibles a partir de compuestos acrílicos, poliuretanos, resinas termoendurecibles inducidas por radicales libres y similares. Como resultado de tales considerables elecciones en las resinas termoendurecibles, las películas expansibles *in situ* delgadas de la invención pueden adaptarse para preparar espumas sintácticas para una amplia variedad de aplicaciones.

Además, la resina de matriz puede ser termoplástica. Resinas termoplásticas adecuadas son las que presentan un punto de fusión inferior al punto de fusión de las partículas termoplásticas expansibles *in situ*. Las resinas termoplásticas adecuadas incluyen las resinas de nailon, la resina de óxido de polifenileno (por ejemplo, las resinas fenoxídicas tales como resina fenoxídica PKHC Bakelite[®], las resinas GE PPO, la GE NORYL GTX[®] es una combinación de PPE/PA, un producto de poliamida (PA) que se refuerza con polímero de polifenileno éter modificado (PPE), la combinación PPE/PS modificada de GE NORYL, los polímeros de sulfona Radel[®], Udel[®] y Mindel[®] de BPAmoco Chemicals, Ultradur de BASF para cristalización parcial, poliéster saturado termoplástico basado en poli(tereftalato de butileno) (PBT), resinas de policarbonato (por ejemplo, resinas Lexan de GE), poli(tereftalato de etileno) y copolímeros con isoftalato, y similares.

Muchas resinas termoendurecibles son sólidas a aproximadamente 23°C, y muchas de ellas son líquidas a esta temperatura. Puede hacerse que ambos tipos de resinas sean procesables o extruibles. Por ejemplo, pueden combinarse una resina que es sólida y una resina que es líquida para formar un sistema de resina mezclada que puede procesarse o extruirse. Además, una resina termoendurecible sólida o líquida puede haber incorporado en la misma una variedad de diversos materiales que harán la resina más o menos procesable en condiciones de temperatura de manipulación convencional y vertible a temperatura ambiente (aproximadamente 15-37°C). Se definen temperaturas de manipulación convencionales como una temperatura de entre aproximadamente -20°C y aproximadamente 43°C.² [2 Este intervalo refleja el hecho de que la manipulación de material puede requerir un almacenamiento a baja temperatura para impedir la reacción prematura del sistema de resina termoendurecible y temperaturas relativamente altas puesto que la película puede ser utilizada en el suelo caliente de fábricas]

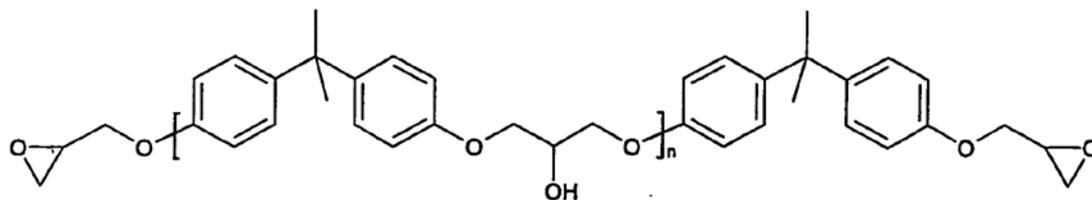
Aunque las partículas termoplásticas expansibles *in situ* harán que una resina termoendurecible líquida sea más viscosa, ellas solas no son eficaces para hacer que la resina pueda procesarse. Si la resina termoendurecible es sólida, puede calandrarse para dar una película fundiendo la resina con calor en condiciones que evitan la condensación o adición de la resina en un estado termoestable (etapa C). Si la resina es un líquido, puede combinarse con agentes tixotrópicos, otras resinas sólidas y/o modificadores elastoméricos termoplásticos o líquidos para convertir la resina de un líquido a un material procesable.

La resina termoendurecible típica es una resina de etapa A. En algunos casos, puede ser deseable utilizar una resina de etapa B excepto en el caso típico, en el que se realiza esto en combinación con una resina de etapa A. Tal resina de etapa B afectará a la viscosidad de la formulación de resina pero no dependen de la misma para lograr el nivel de procesabilidad para el funcionamiento más eficaz de la invención.

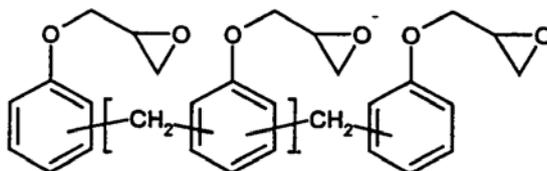
Una clase preferida de resina termoendurecible en la práctica de la invención son las resinas epoxídicas. Se basan frecuentemente, entre otros, en uno o más de diglicidil éteres de bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano) o sym-tris(4-hidroxifenil)propano, tris(4-hidroxifenil)metano, sus productos de condensación de poliepóxido, epóxidos cicloalifáticos, novolacas modificadas con epoxi (resinas de fenol-formaldehído) y los epóxidos derivados de la reacción de epíclorhidrina con analina, o-, m- o p-aminofenol, y metilendianilina.

Las resinas epoxídicas adecuadas en la práctica de la invención incluyen las diversas resinas epoxídicas termoendurecibles establecidas empleadas convencionalmente en la fabricación de materiales preimpregnados, especialmente materiales preimpregnados reforzados con fibra de grafito y carbono. Es deseable que la resina

epoxídica sea una versión de viscosidad baja o inferior para facilitar la formación de película. Las ilustraciones de resinas epoxídicas adecuadas incluyen, por ejemplo, uno o más de diglicidil éteres de bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), tales como los de la siguiente fórmula:



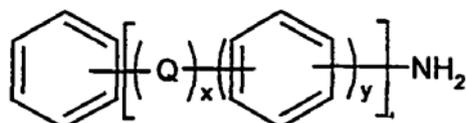
- 5 o sym-tris(4-hidroxifenil)propano o tris(4-hidroxifenil)metano, sus productos de condensación de poliepóxido, epóxidos cicloalifáticos, novolacas modificadas con epoxi (resinas de fenol-formaldehído) de la fórmula:



en la que n es 0-1,8, preferiblemente 0,1-0,5.

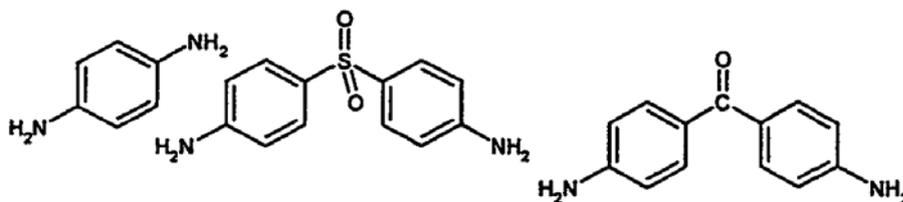
- 10 Pueden combinarse otras resinas epoxídicas con las resinas epoxídicas anteriores o utilizarse solas. Incluyen, por ejemplo, carboxilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexano, dióxido de vinilciclohexeno, 2-(3,4-epoxi-ciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, adipato de bis(3,4-epoxi-ciclohexilo) y similares.

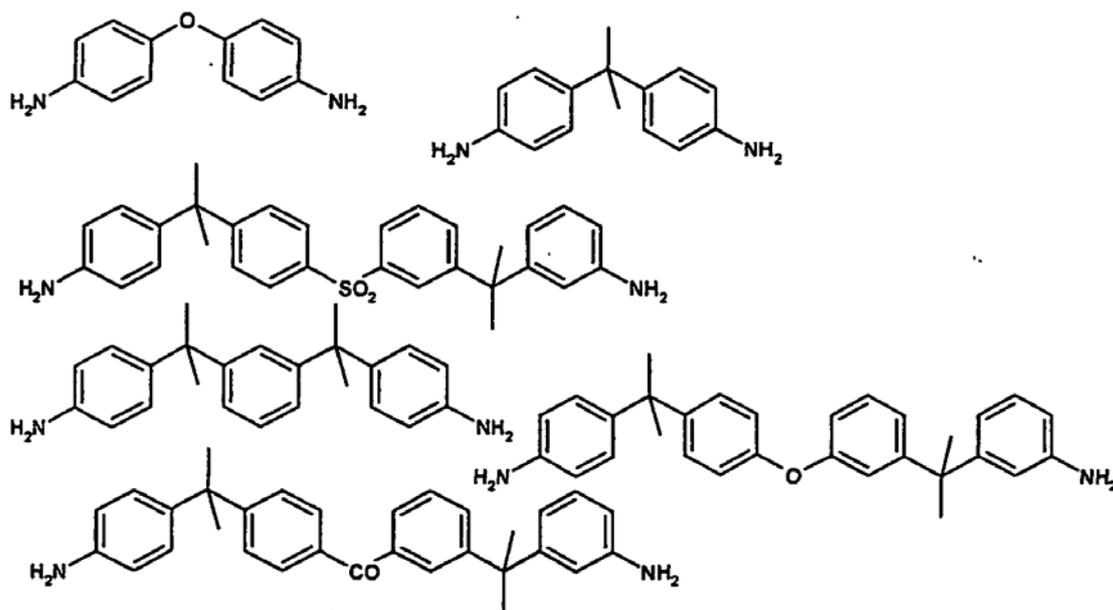
- 15 Las resinas epoxídicas de la invención se combinan con endurecedores que curan la resina en un estado termoestable. Los endurecedores preferidos son compuestos de amina, que oscilan entre diciandiamida y ureas, y aminas alifáticas y aromáticas. Una clase preferida de endurecedores son las aminas aromáticas abarcadas por la fórmula:



- 20 Q es uno o más de un grupo divalente tal como -SO₂-, -O-, -RR'C-, -NH-, -CO-, -CONH-, -OCONH- y similares, R y R' pueden ser cada uno independientemente uno o más de hidrógeno, fenilo, alquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, alqueno de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, flúor, cicloalquilo de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono y similares, x puede ser 0 ó 1, y puede ser 0 ó 1 y es 1 cuando x es 1, y z puede ser 0 o un número entero positivo, normalmente no superior a aproximadamente 5.

- 25 Endurecedores preferidos son diaminas de fórmula:

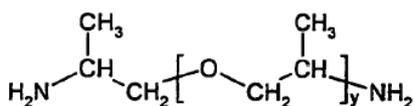




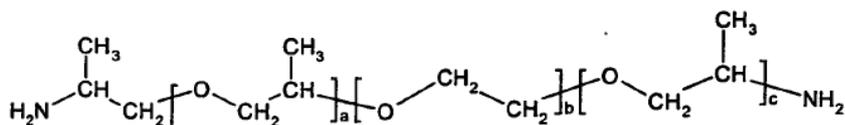
Otra clase preferida de endurecedores son las aminas alifáticas tales como las alquilenaminas. Ilustrativas de alquilenaminas adecuadas son las siguientes:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| monoetanolamina | etilendiamina |
| N-(2-aminoetil)etanolamina | Dietilentriamina |
| Piperazina | N-(2-aminoetil)piperazina |
| Trietilentetramina | Tetraetilenpentamina |
| Pentaetilenhexamina | Diaminoetilpiperazina |
| Piperazinoetiletilentriamina | 4-Aminoetiltrieltentetramina |
| Tetraetilenpentamina | Aminoetilpiperazinoetiletilentriamina |
| Piperazinoetildietilentriamina | |

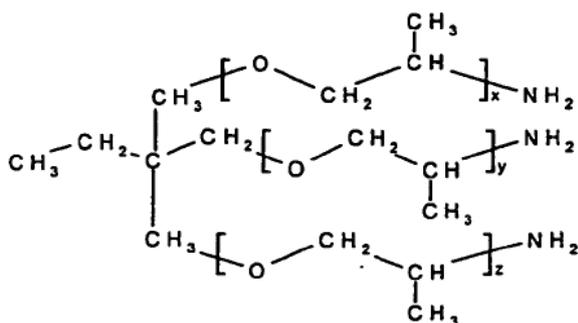
5 Otra clase de endurecedores, pero que también puede utilizarse como extendedor de la resina epoxídica, son las poli(oxialquilen)poliaminas de peso molecular superior tales como las de las siguientes fórmulas:



10 en la que y es 2-40

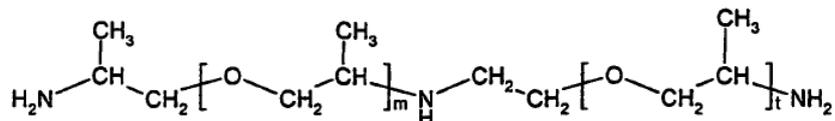


en la que a + c es aproximadamente 2,5 y b es 8-45



15

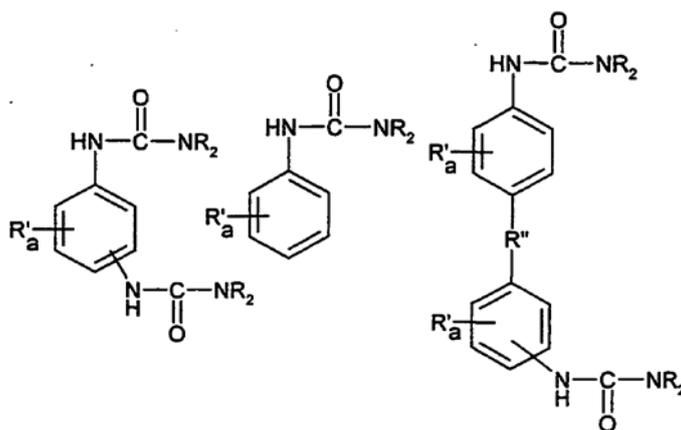
en la que x, y y z oscilan entre aproximadamente 2-40



en la que m + t es aproximadamente 82-86

- 5 El endurecedor puede ser una monoamina tal como anilina, para-aminofenol y versiones alquiladas de las mismas.

Una clase adicional de endurecedores deseables son los productos de reacción de dialquilaminas, tales como dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, di-n-propilamina y similares, con una variedad de mono y diisocianatos para formar mono y diureas. Cualquiera de los poliisocianatos enumerados a continuación puede hacerse reaccionar así para su como endurecedor. Ilustraciones específicas de endurecedores útiles son los abarcados por las siguientes fórmulas y descripciones:



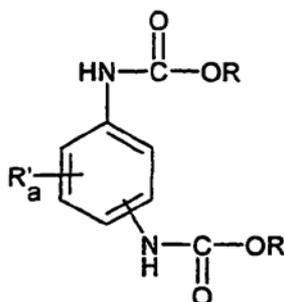
- 15 Endurecedores de urea preferidos son los que son los productos de reacción de dimetilamina con mezclas del 80% de 2,4-diisocianato de tolieno y el 20% de 2,6-diisocianato de tolieno, isocianato polimérico, isocianato de p-clorofenilo, isocianato de 3,4-diclorofenilo o isocianato de fenilo.

Habitualmente, la cantidad del endurecedor empleada es estequiométricamente equivalente en la base de un grupo amina por grupo epoxi en la resina. Si el epóxido es un triepóxido y el endurecedor es un diamina, entonces la razón molar de endurecedor con respecto a epóxido sería normalmente de aproximadamente 2,5/3 o 0,83. Una formulación típica presentaría una razón en peso de resina epoxídica con respecto a endurecedor de aproximadamente 3/2 a aproximadamente 4/1. Cuando cualquiera de los endurecedores sirve principalmente como extendedores de la resina epoxídica, entonces la cantidad del endurecedor en el caso típico será inferior a la generalmente empleada para endurecer el epóxido. Se contemplan dentro de esta invención mezclas de los endurecedores anteriores con otros endurecedores.

Otros sistemas de resina reactiva incluyendo las diversas resinas termoendurecibles incluyendo las resinas de bismaleimida (BMI), fenólicas, de poliéster (especialmente las resinas de poliéster insaturadas normalmente utilizadas en la producción de SMC), PMR-15 terminadas en poliimida y acetileno también son adecuadas.

Los sistemas de uretano representan un polímero que no es de ingeniería típico para aplicaciones que demandan menos prestaciones que, por ejemplo, los sistemas de resina epoxídica. Comprenden normalmente la reacción de un poliisocianato, un polioliol, solo o con otro compuesto de hidrógeno activo, normalmente en presencia de un catalizador, tal como un catalizador de amina. Sin embargo, en la práctica de esta invención, el poliuretano es una mezcla de un poliisocianato bloqueado, tal como el producto de reacción de un compuesto fenólico monohidroxilado o de monool con un poliisocianato que es un poliisocianato orgánico. Éste incluye compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato e incluyen los diisocianatos de hidrocarburo (por ejemplo, los diisocianatos de alquileo y los diisocianatos de arileno), así como poli(fenilenisocianatos) de polimetileno y triisocianatos conocidos.

Los isocianatos bloqueados son compuestos de fórmula:



en la que R es un grupo orgánico monovalente; R' es alquilo, halógeno, alcoxilo y similares; y a es 0-4. Poliisocyanatos ilustrativos para su utilización en la fabricación de los isocyanatos bloqueados son:

2,4'-diisocianatotolueno	2,6-diisocianatotolueno
bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno	1,2-diisocianatoetano
1,3-diisocianatopropano	1,2-diisocianatopropano
1,4-diisocianatobutano	1,5-diisocianatopentano
1,6-diisocianatohexano	bis(3-isocianatopropil)éter
sulfuro de bis(3-isocianatopropilo)	1,7-diisocianatoheptano
1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano	1,6-diisocianato-3-metoxihexano
1,8-diisocianatooctano	1,5-diisocianato-2,2,4-trimetilpentano
1,9-diisocianatononano	1,10-diisocianatopropil)éter de 1,4-butilenglicol
1,11-diisocianatoundecano	1,12-diisocianatododecano
	sulfuro de bis(isocianatohexilo)
1,4-diisocianatobenceno	2,4-diisocianatotolileno
2,6-diisocianatotolileno	1,3-diisocianato-o-xileno
1,3-diisocianato-m-xileno	1,3-diisocianato-p-xileno
2,4-diisocianato-1-clorobenceno	2,4-diisocianato-1-nitrobenceno
2,5-diisocianato-1-nitrobenceno	diisocianato de 4,4-difenilmetileno
diisocianato de 3,3-difenil-metileno	poli(fenilenisocyanatos) de polimetileno
diisocianato de isofozona	y mezclas de los mismos.

5

Los poliisocyanatos preferidos son una mezcla del 80% de 2,4-diisocianato de tolueno y el 20% de 2,6-diisocianato de tolueno e isocianato polimérico. Los isocyanatos bloqueados comprenden cualquiera de los poliisocyanatos anteriores hechos reaccionar con un compuesto que contiene hidroxilo monofuncional. El poliisocianato bloqueado resultante no es reactivo hacia compuestos de hidroxilo a temperatura ambiente pero, a elevadas temperaturas, funcionará como isocianato para reticular los compuestos de hidroxilo para formar la resina termoestable. Por ejemplo, se prepara en primer lugar un aducto de diisocianato de tolueno y trimetilolpropano en disolución, seguido por la adición de fenol para bloquear los grupos isocianato restantes. Ilustrativo de un poliisocianato bloqueado de este tipo es un diisocianato de tolueno bloqueado con fenol en acetato de celosolve comercializado por Mobay Chemical Co., como Mondur S. Tales isocyanatos bloqueados, cuando se mezclan con los polioles, proporcionan una resinas de matriz de poliuretano termoendurecible que puede formar una película expansible *in situ* pegajosa que puede almacenarse y curarse a petición, según la invención.

10

15

20

Los polioles utilizados en la formación del poliuretano pueden ser un diol, triol, tetraol, pentaol orgánico y similares. Son ilustrativos los siguientes compuestos: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, di-1,2-propilenglicol, tri-1,2-propilenglicol, tetra-1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol y similares; o formados por la alcoxilación de un poliol iniciador, tal como la clase de polioles caracterizada; o formada por la reacción de los dioles, trioles etc., anteriores con caprolactona. Los éster polioles resultantes ("Tone") se utilizan ampliamente en reacciones con isocianato. Polioles alcoxilados deseables son aductos de óxido de alqueno de alcoholes hidroxilados de fórmula:

25

$$A(OH) > 1$$

y preferiblemente un diol, triol, tetraol y alcoholes hidroxilados superiores "iniciadores", de fórmula:

30

$$A(OH)_{2-6}$$

en la que A es un resto orgánico polivalente, cuya valencia libre es 2-6 o superior, o un valor promedio igual al mismo, tal como puede ser el caso.

35

Son ilustrativos de compuestos adecuados abarcados por el alcohol $A(OH)_{2-6}$ "iniciador" los siguientes: etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, pentaeritrol, sorbitol, diéter de sorbitol, manitol, diéter de manitol, arabitol, diéter o arabitol, sacarosa, mezclas de los mismos y similares.

El iniciador A(OH)_{-2,6} se hace reaccionar en primer lugar con óxido de 1,2-alquileo en una cantidad y en condiciones suficientes para convertir sus grupos hidroxilo en grupos hidroxialquilo. La cantidad de óxido de 1,2-alquileo hecha reaccionar es suficiente para lograr el peso molecular final del aducto de poliol alcoxilado. El peso molecular del aducto de poliol alcoxilado debe ser relativamente alto, preferiblemente superior a aproximadamente 4.000 (número promedio) y, más preferiblemente, superior a aproximadamente 5.000. El peso molecular mínimo del aducto de poliol alcoxilado puede ser de aproximadamente 2.000. Los óxidos de 1,2-alquileo son óxidos de 1,2-alquileo inferiores, tales como óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y similares. El poliol resultante puede taparse con hidroxietilo mediante reacción con óxido de 1,2-etileno para proporcionar la garantía de que el contenido en hidroxilo primario en el poliol, especialmente si el aducto de poliol alcoxilado se acopla posteriormente, no polimerice, con un poliisocianato orgánico. Tales reacciones de alcoxilación, con la posterior formación de aducto, se conocen bien en la técnica. Las reacciones de aductos pueden catalizarse con ácido o base, prefiriéndose la catalización con base.

El poliol orgánico puede ser un poliéster poliol, tal como un poliéster de un ácido dicarboxílico, anhídrido o haluro de ácido y un poliol, tales como los caracterizados anteriormente. En este caso, es deseable permitir que el polímero esté terminado en hidroxilo, y son útiles procedimientos convencionales en la técnica para este fin. También se emplea un poliol para producir el poliéster. Dichos polioles incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicoles, neopentilglicol, glicerol y 1,1,1-trimetilolpropano.

Resinas de poliéster que pueden utilizarse como la resina de matriz termoendurecible son normalmente productos de reacción de un ácido dicarboxílico, anhídrido o haluro de ácido, con un alcohol polihidroxilado. Los anhídridos o ácidos dicarboxílicos que se emplean para producir el poliéster, o bien individualmente o bien en combinación, incluyen lo que contienen insaturación olefínica, preferiblemente en los que la insaturación olefínica es alfa, beta con respecto a al menos uno de los grupos ácido carboxílico, ácidos policarboxílicos aromáticos y heteroalifáticos, alifáticos saturados y similares. Tales ácidos incluyen anhídrido o ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilmaleico y ácido itacónico (el anhídrido o ácido maleico y el ácido fumárico son los más ampliamente utilizados comercialmente), anhídridos o ácidos dicarboxílicos saturados y/o aromáticos tales como anhídrido o ácido ftálico, ácido tereftálico, anhídrido o ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido isoftálico y ácido de "dímero" (es decir, ácidos grasos dimerizados). Pueden curarse proporcionando un iniciador de la polimerización y monómeros de reticulación de baja viscosidad en la formulación. Cuando la resina es un éster vinílico o poliéster insaturado, se prefiere que los monómeros contengan insaturación etilénica de manera que el monómero puede copolimerizarse con el poliéster y resinas de éster vinílico terminalmente insaturadas. Los monómeros útiles incluyen monoestireno, acrilatos y metacrilatos de alquilo tales como acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁₋₁₂, estirenos sustituidos tales como α -metilestireno, α -cloroestireno, 4-metilestireno y similares, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y similares. El estireno es el monómero preferido en la práctica comercial actualmente, aunque pueden utilizarse otros. Los iniciadores de la polimerización adecuados incluyen hidroperóxido de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de metil etil cetona y otros conocidos en la técnica. El iniciador de la polimerización se emplea en una cantidad catalíticamente eficaz, tal como de desde aproximadamente el 0,3 hasta aproximadamente del 2 al 3 por ciento en peso, basado en el peso del poliéster y el monómero de reticulación.

Cuando se desee, puede emplearse también un agente de espesamiento en las composiciones termoendurecibles de poliéster. Dichos materiales se conocen en la técnica, e incluyen los óxidos e hidróxidos de los metales del grupo I, II y III de la tabla periódica. Los ejemplos ilustrativos de agentes de espesamiento incluyen óxido de magnesio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, óxido de zinc, óxido de bario, hidróxido de magnesio y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Los agentes de espesamiento se emplean normalmente en proporciones de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 6 por ciento en peso, basado en el peso de la resina de poliéster y el monómero de reticulación.

Materiales particularmente deseables para hacer que la resina termoendurecible sea procesable son agentes tixotrópicos y/o polímeros de tipo elastómero que proporcionan fases de elastómero diferenciadas (segundas fases) en la matriz de resina termoendurecible. Ciertos de estos materiales pueden reducir, en algún grado finito, la densidad de reticulación de la resina termoestable (etapa C). Muchos de estos materiales introducen propiedades muy favorables a la resina termoestable resultante. Por ejemplo, un material particularmente deseable para este fin es un polímero elastomérico que contiene segmentos duros y blandos, actuando o los segmentos duros o formando en el procesamiento, reticulaciones del tipo elastomérico. Algunos de estos tipos elastoméricos contienen grupos de extremo funcionales que permiten que se acoplen con monómeros o polímeros funcionales complementarios para formar el elastómero deseado *in situ* de la resina termoendurecible y hacerla procesable, mientras que se endurece la resina curada. Como una clase, estos polímeros elastoméricos actúan o se reticulan aunque son termoprocésables, que cuando se proporcionan de manera diferenciada en la resina de matriz hacen que la resina sea procesable, y también la endurecen.

Una clase de copolímeros de bloque de ABS (acrilonitrilo-1,4-butadieno-estireno) termoplásticos de tipo elastómero adecuados que se utilizan normalmente como modificadores de otros sistemas de resina. Se caracterizan por presentar una amplia gama de propiedades aunque los sistemas preferidos de la invención utilizan copolímeros que son tipos de alto contenido en caucho que, en comparación con otros copolímeros de este tipo, presentan una

resistencia a la tracción relativamente baja, bajo módulo de tracción, resistencia al impacto superior, baja dureza y temperatura de deflexión térmica. Otro elastómero que se encuentra que es deseable son los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo líquidos terminados en carboxilo y amina. Tales copolímeros pueden contener grupos carboxilo colgantes en el interior de la estructura de polímero a través de la inclusión de ácido acrílico o metacrílico en la polimerización o a través de la hidrólisis de algunas de las unidades de nitrilo colgantes. Tales polímeros reaccionan con la resina epoxídica y, como resultado, el epoxi forma el segmento duro que genera las propiedades de elastómero.

Otra clase de elastómeros termoplásticos de bloque son Kraton™, disponibles de Shell Chemical Company. Estos polímeros de caucho termoplásticos presentan propiedades termoplásticas útiles. Pueden ablandarse y pueden fluir bajo calor y presión. Entonces pueden recuperar sus estructuras con refrigeración. La constitución química es de tres bloques diferenciados del tipo A-B-A o lineal. Están disponibles como copolímeros de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (S-B-S), copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno (S-B-S) y copolímeros de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (S-EB-S). Se caracterizan por bloques de extremo de polímero de estireno y un bloque medio elastomérico. Tras el procesamiento, los bloques de extremo de poliestireno se reticulan físicamente, encerrando la red de caucho en su sitio. Esta reticulación física es reversible con calentamiento.

Otra clase de los cauchos termoplásticos Kraton™ son los polímeros de dibloque en los que un bloque es un termoplástico duro y el otro es un elastómero blando saturado. Ilustrativo de esta serie es Kraton™ G 1701; un polímero de dibloque de un bloque de poliestireno duro y un bloque de poli(etilen-propileno) blando.

Otros cauchos o elastómeros incluyen: (a) homopolímeros o copolímeros de dienos conjugados que presentan un peso molecular promedio en peso de 30.000 a 400.000 o superior tal como se describe en la patente US nº 4.020.036, en la que los dienos conjugados contienen entre 4-12 átomos de carbono por molécula tal como 1,3-butadieno, isopreno y similares; (b) homopolímeros de epihalohidrina, un copolímero de dos o más monómeros de epihalohidrina, o un copolímero de un(s) monómero(s) de epihalohidrina con un(os) monómero(s) de óxido que presentan un peso molecular promedio en número (Mn) que varía desde aproximadamente 800 hasta aproximadamente 50.000, tal como se describe en la patente US nº 4.101.604; (c) polímeros de cloropreno incluyendo homopolímeros de cloropreno y copolímeros de cloropreno con azufre y/o con al menos un monómero orgánico copolimerizable en el que el cloropreno constituye al menos el 50 por ciento en peso de la constitución de monómeros orgánicos del copolímero tal como se describe en la patente US nº 4.161.471; (d) polímeros de hidrocarburo incluyendo dipolímeros de etileno/propileno y copolímeros de etileno/propileno y al menos un dieno no conjugado, tal como etileno/propileno/hexadieno/norbornadieno, tal como se describe en la patente US nº 4.161.471; (e) elastómeros de dienobutilo conjugados, tales como copolímeros que consisten en desde el 85 hasta el 99,5% en peso de una isoolefina C₄-C₇ combinada con del 15 al 0,5% en peso de una multiolefina conjugada que presenta de 4 a 14 átomos de carbono, copolímeros de isobutileno e isopreno en los que una parte importante de las unidades de isopreno combinadas en los mismos presenta insaturación de dieno conjugado tal como se describe en la patente US nº 4.160.759.

Ilustraciones específicas de polímeros elastoméricos adecuados son las siguientes:

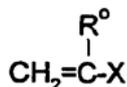
1. Cauchos reactivos líquidos Hycar™ CTBN, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo comercializados por B. F. Goodrich.
2. Hycar™ CTBNX, similar a CTBN excepto porque contienen grupos carboxilo colgantes internos, también suministrados por B. F. Goodrich.
3. Hycar™ ATBN, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en amina comercializados por B. F. Goodrich.
4. Polímero SBS lineal de estireno:butadieno K 1102-28:72, disponible de Shell Chemical Company con la marca comercial registrada "Kraton" 1102.
5. Copolímero de estireno:butadieno KDX 1118-30:70 que contiene el 20% de tribloque de SBS y el 80% de dibloque de SB, disponible de Shell Chemical Company con la marca comercial registrada "Kraton" DX 1118.
6. Copolímero de estireno:etileno-butileno:estireno KG 1657-14:86 disponible de Shell Chemical Company con la marca comercial registrada "Kraton" G1657.
7. Caucho SB de estireno-butadieno S 840 A-Stereospecific 43:57 disponible de Firestone Synthetic Rubber & Latex Company con la marca comercial registrada "Stereon" 840A.
8. Caucho de copolímero de bloque SB de estireno:butadieno SBR 1006-random 23,5:76,5 disponible de Goodrich Chemical Company con la marca comercial registrada "Ameripol" 1006.
9. Caucho de estireno:butadieno SBR 1502-Random 23,5:77,5 disponible de Hules Mexicanos, o de Goodrich Rubber Company como "Ameripol" 1502.

10. Resinas modificadoras Cicolac™ Blendex (por ejemplo, 305, 310, 336 y 405) - polímeros ABS comercializados por Borg-Warner Chemicals, Inc. Están disponibles diferentes variedades y su idoneidad depende de las propiedades buscadas.

5 Ilustrativos de agentes tixotrópicos que pueden hacer que una resina termoendurecible o termoplástica sea procesable son sílices pirogénicas de alta área superficial y sílices pirogénicas bloqueadas con organosililo, diversas microesferas y similares. Las más comunes de las microesferas están hechas de vidrio, aunque pueden utilizarse microesferas recubiertas con cuarzo, compuestos fenólicos, carbono, compuestos termoplásticos y metal. Las microesferas en los tapones de espuma sintáctica son microesferas huecas sintéticas que comprenden esferas redondas individuales o burbujas que presentan diámetros que oscilan entre aproximadamente 1 y aproximadamente 500 micrómetros, preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 200 micrómetros, con grosores de pared de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 micrómetros. Normalmente presentan densidades que oscilan entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 g/cc. La espuma sintáctica que comprende las microesferas rígidas es una matriz de resina como resultado presenta densidades relativamente bajas tales como densidades que oscilan entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,7 g/cm³. El vidrio es el material de microesfera más común en estos tipos de materiales, aunque pueden emplearse adecuadamente microesferas recubiertas con cuarzo, compuestos fenólicos, carbono, compuestos termoplásticos y metal.

20 El polímero termoplástico utilizado en la formación de las partículas termoplásticas expansibles *in situ* se prepara fácilmente a partir de una amplia elección de materiales. Varias patentes se refieren a su fabricación. Por ejemplo, la patente US nº 3.615.972 describe su preparación polimerizando el monómero en una dispersión acuosa de (1) materiales monoméricos orgánicos adecuados para la polimerización con un material resinoso termoplástico que presenta las propiedades físicas deseadas, (2) un agente de elevación o soplado líquido que ejerce poca acción de disolvente sobre el polímero resultante, y en una cantidad en exceso de la que es soluble en el polímero, y (3) un material que estabiliza la dispersión que se utiliza para mantener la dispersión. Las partículas esféricas sólidas resultantes presentan una cantidad del agente de soplado líquido encapsulado en las mismas como una fase separada y distinta.

30 Los polímeros termoplásticos se forman mediante la polimerización de uno o más de una variedad de diferentes tipos de monómeros de alqueno, tales como los de fórmula:



para formar homopolímeros o copolímeros, tales como copolímeros al azar u ordenados (incluyendo de bloque). En la fórmula anterior, R^o puede ser hidrógeno, alquilo, tal como metilo, etilo y similares, o halógeno, tal como cloro, flúor, bromo o yodo, y X puede ser un resto que contiene grupo aromático unido por medio de un átomo de carbono aromático, un resto de éster oxicarbonílico, halógeno, ciano, éster oxicarbonílico, carboxilo y similares. Ilustrativos de estos monómeros son aquéllos en los que X es un resto que contiene grupo aromático, tal como estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, ar-vinil-xileno, ar-cloroestireno, ar-bromoestireno, cloruro de vinilbencilo, p-terc-butilestireno y similares. También ilustrativos de estos monómeros son aquéllos en los que X es un resto de éster oxicarbonílico para formar monómeros de acrilato solos o en combinación con los monómeros aromáticos de alqueno, también pueden utilizarse. Tales monómeros de tipo acrilato incluyen metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, acrilato de laurilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de etilo y similares. X y R^o pueden ser un halógeno, tal como cloro, flúor, bromo y yodo, para abarcar de ese modo la formación de copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, acrilonitrilo con cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y compuestos de vinilo halogenados similares. X puede ser un grupo ciano y éste incluye polímeros de acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Cuando X es un éster oxicarbonílico, tal como los ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, miristato de vinilo, propionato de vinilo y similares, son componentes poliméricos adecuados. También pueden emplearse para fines específicos ácidos copolimerizables etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilbenzoico y similares.

Los polímeros termoplásticos también pueden incluir copolímeros (de las variedades al azar u ordenadas, especialmente copolímeros bloqueados) de los monómeros descritos anteriormente con una variedad de monómeros de hidrocarburo, tales como propileno, buteno y uno o más dienos, tales como: 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno y similares; dienos acíclicos de cadena ramificada tales como: 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno y los isómeros mezclados de dihidromirceno, dihidroocineno y similares; dienos alicíclicos de anillo único tales como: 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno y similares; dienos de anillos en puente y condensados alicíclicos de múltiples anillos tales como: tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitropentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno, norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-propil-2-

norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno y similares.

El polímero termoplástico utilizado en la formación de las partículas termoplásticas expansibles *in situ* también puede prepararse a partir de polímeros de tipo condensación, tales como nailon-6,6; nailon-6; nailon-4,6; poliéster de poli(tereftalato de etileno); poliaramida Kevlar™; policarbonatos (véase carbonatos de poli(2,2-bis(1,4-oxifenil)propano, poliarilatos (véase tereftalato de poli(2,2-bis(1,4-oxifenil)propano); poliimidaz; polieterimidaz, tales como Ultem™³ [General Electric Plastics]; polisulfonas (véanse las patentes US nº 4.175.175 y nº 4.108.837), tales como Udel™ y Radel™ A-400⁴ [BP Amoco]; las polietersulfonas (véanse las patentes US nº 4.008.203, nº 4.175.175 y nº 4.108.837), tales como Victrex™ PES; poliarilsulfonas; poliarilamidimidaz, tales como Torlon™⁵ [BP Amoco]; y similares.

Puede incorporarse una amplia variedad de agentes de elevación o soplado dentro del sistema de polimerización. Pueden ser agentes que forman fluidos volátiles tales como hidrocarburos alifáticos incluyendo etano, etileno, propano, propileno, buteno, isobutileno, neopenteno, acetileno, hexano, heptano o mezclas de uno o más de tales hidrocarburos alifáticos que presentan un peso molecular de al menos 26 y un punto de ebullición por debajo del intervalo del punto de ablandamiento del material resinoso cuando se satura con el agente de soplado particular utilizado.

Otros agentes de formación de fluidos adecuados son los clorofluorocarbonos tales como los descritos en la patente US 3.615.972 (columna 4, líneas 21-30) y tetralquilsilanos tales como tetrametilsilano, trimetiletilsilano, trimetilisopropilsilano y trimetil-n-propilsilano. Tal como se expone en esta patente, el punto de ebullición de tales agentes espumantes a presión atmosférica debe ser aproximadamente el mismo intervalo de temperatura o inferior al punto de ablandamiento del material resinoso empleado.

Tal como se expone en la patente US nº 4.397.799, patentada el 9 de agosto de 1983, el tamaño de partícula de las partículas no expandidas, así como las microesferas expandidas, puede variar ampliamente. Los tamaños de partícula para las partículas no expandidas pueden oscilar, por ejemplo, entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 1 mm, preferiblemente entre aproximadamente 2 µm y aproximadamente 0,5 mm. Una versión de unas partículas expansibles *in situ* se vende con el nombre Expancel®, por Casco Products, (<http://www.expancel.com/>) una unidad de negocio de Akzo Nobel, una empresa holandesa, (<http://www.akzonobel.com/company/>) ubicada en Sundsvall, Suecia (con una filial en Duluth, Georgia.). Las microesferas EXPANCEL® son pequeñas partículas de plástico esféricas. Las microesferas consisten en una carcasa polimérica que encapsula un gas. Expancel® oscila, en cuanto al tamaño de partícula no expandido, entre aproximadamente 5 µm y aproximadamente 50 µm. Cuando el gas dentro de la carcasa se calienta, aumenta su presión y la carcasa termoplástica se ablanda, dando como resultado un aumento del volumen de las microesferas. Los diámetros de partícula se expanden de 2 a 5 veces. En algunos casos, cuando se expanden completamente, el volumen de las microesferas puede aumentar más de 40 veces. "La --- expansión cuando se calienta y las demás --- propiedades de las microesferas EXPANCEL® se deben a una pequeña cantidad de un hidrocarburo encapsulado mediante una carcasa termoplástica estanca a los gases. Cuando se calientan las microesferas la carcasa termoplástica se ablanda y el hidrocarburo dentro de la carcasa aumenta de presión. Esto da como resultado una --- expansión de las esferas (valores de diámetro típicos: desde 10 hasta 40 µm), con una disminución correspondiente --- de la densidad (valores típicos: desde 1.000 hasta 30 g/litro). Las diferentes calidades de microesferas EXPANCEL® varían según el factor de expansión, la resistencia al calor, el tamaño de partícula y la resistencia química y a disolventes".

Hay calidades de microesferas EXPANCEL® disponibles con temperaturas de expansión en el intervalo de 80 - 190°C (176 - 374°F). La temperatura a la que comienza la expansión así como la temperatura a la que se obtiene la máxima expansión y la menor densidad dependen en cierta medida de la tasa de calentamiento. A temperaturas superiores a la temperatura a la que se obtiene la mayor expansión las microesferas se colapsan gradualmente.

Las versiones no expandidas de EXPANCEL® incluyen EXPANCEL® WU, que representa microesferas no expandidas húmedas, EXPANCEL® DU, que representa microesferas no expandidas secas, suspensión EXPANCEL® que representa una dispersión de microesferas no expandidas, y EXPANCEL® MB que representa una mezcla madre de microesferas no expandidas en una matriz. Microesferas Expancel® preferidas son la variedad DU descrita en la siguiente tabla.

EXPANCEL®	Tamaño de partícula mm (1) (diámetro promedio en peso)	Análisis termomecánico (2)			Resistencia al disolvente (3)
		Tinicio °C	Tmax°C	Densidad de TMA kg/m ³	
820	10-16	75-80	115-125	<25	*
642	10-16	84-90	125-133	<17	**
551	10-16	93-98	135-143	<17	***
551-20	6-9	93-98	129-137	<25	***
551-80	18-24	93-98	138-148	<20	***

(continuación)

EXPANCEL®	Tamaño de partícula mm (1) (diámetro promedio en peso)	Análisis termomecánico (2)			Resistencia al disolvente (3)
		Tinicio °C	Tmax°C	Densidad de TMA kg/m ³	
461	9-15	96-102	137-145	<20	****
461-20	6-9	98-104	133-141	<30	****
051	9-15	106-111	138-147	<25	****
007	10-16	90-98	132-140	<15	***
053	10-16	94-101	136-144	<20	***
054	10-16	118-128	140-150	<17	***
091	10-16	120-128	161-171	<17	*****
091-80	18-24	116-124	171-181	<17	*****
091-140	35-45	112-122	183-193	<14	*****
092-120	28-38	116-126	188-198	<14	*****
093-120	28-38	116-126	182-196	<14	*****

(1) Boletín técnico de Expancel nº 3

(2) Boletín técnico de Expancel nº 5

(3) Boletín técnico de Expancel nº 7

Los boletines técnicos pueden obtenerse de Expancel, C.P. 13000, S-850 13, Sundsvall, Suecia.

- 5 Preferiblemente, las partículas utilizadas presentan un tamaño de partícula mixto muy amplio para lograr el mejor empaquetamiento, tras la expansión, en la espuma moldeada sintáctica. Unas partículas expansibles *in situ* particularmente preferidas son Expancel® 092 DU 120, 091 DU, 091 DU 80, 091 DU 140, 093 DU 120 de generación de células cerradas, que se cree que son terpolímeros de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo que contienen el 10-18% en peso de isopentano, y que presentan las propiedades expuestas en la tabla anterior.
- 10 Expancel® 092 DU 120 es el más preferido de este tipo de partículas expansibles *in situ*.

Agentes de soplado tales como Freons®, tales como triclorofluorometano, hidrocarburos tales como n-pentano, i-pentano, neo-pentano, butano, i-butano, azodicarbonamida, son agentes de soplado sugeridos comúnmente encontrados en estos tipos de partículas expansibles *in situ*. Normalmente, las partículas no expandidas contienen desde aproximadamente el 3 hasta aproximadamente el 40% en peso de agente de soplado.

Tal como se indicó anteriormente, la mezcla de resina de matriz/partículas puede contener fibras. Tales fibras proporcionan propiedades de tenacidad al producto de espuma sintáctica moldeado resultante. Fibras que pueden utilizarse en la práctica de la invención pueden ser cualquier fibra orgánica e inorgánica que presenta una temperatura de fusión (T_m) superior a la temperatura de curado de la resina de matriz en la realización de espuma sintáctica moldeada expandida. También pueden utilizarse en la práctica de esta invención tipos fibrosos de estructuras, que presentan una longitud superior al diámetro, que se realizan de polímeros amorfos. Por ejemplo, pueden emplearse determinadas fibras de polisulfona que presentan una alta Tg. En tal caso, la Tg del polímero debe ser superior a la temperatura de curado de la resina de matriz. Pueden realizarse fibras adecuadas a partir de cualquiera de las fibras de vidrio o materiales de plástico de ingeniería y de alto rendimiento, fibras de grafito, fibras de carbono, fibras de asbestos, y similares. Por ejemplo, las fibras pueden realizarse de nailon 6,6; nailon 6; nailon 4,6; poliéster de poli(tereftalato de etileno); polipropileno; acetatos de celulosa, rayones, poliaramida Kevlar®; policarbonatos (a saber, poli(carbonato de (2,2-bis(1,4-oxifenil)propano)); poliarilatos (a saber, poli(tereftalato de (2,2-bis(1,4-oxifenil)propano)); polisulfuros (véase la patente US nº 3.862.095); poliimidas; polieterimidas, tales como Ultem®6; polieteretercetonas, tales como Victrex® PEEK⁷ [7 Victrex plc<www.ampersandesign.net/victrex/main.html> y polietercetona o polietercetonacetona, tales como Stilan® PEK o PEKK.⁸ [Raychem Corporation]; polisulfonas (véanse las patentes US nº 4.175.175 y 4.108.837), tales como Udel® y Radel® A-400⁹ [9 BP Amoco and Boedeker Plastics, Inc. Rt. 2 · Box 5 · 904 West 6th St., Shiner, Texas 77984]; las polietersulfonas (véanse las patentes US nº 4.008.203, 4.175.175 y 4.108.837), tales como Victrex® PES; poliarilsulfonas; poliarilamidaimidas, tales como Torlon®¹⁰ [BP Amoco]; y similares.

Las fibras preferidas son fibras de vidrio, fibras de grafito, fibras de carbono, fibras de asbestos, y las realizadas a partir de los plásticos de ingeniería, tales como los poliariléteres que incluyen las polieterimidas, las polieteretercetonas, las polietercetonas, la polietercetonacetona, las polisulfonas, las polietersulfonas, las poliarilsulfonas, las poliarilamidaimidas, y similares. Fibras particularmente preferidas son las fibras de vidrio, fibras de grafito, fibras de carbono, fibras de asbestos, y las realizadas a partir de polieteretercetonas, polieterimidas, poliarilamidaimidas, poliarilamidaimidas, polisulfonas, polietersulfonas y policarbonatos.

Tal como se indicó anteriormente, hay dos maneras en las que pueden incorporarse fibras en los tapones de la invención. Las fibras pueden distribuirse uniformemente a lo largo de todo el tapón como fibras cortadas o discontinuas o las fibras pueden estar en forma de filamentos o hilo hilado (filamentos continuos o hilo torcido hilado) y ubicarse estratégicamente dentro del tapón.

5 Las fibras cortadas o discontinuas están normalmente en forma de fibras cortadas cortas, es decir, fibras discontinuas, que oscilan entre aproximadamente 2,5 milímetros y aproximadamente 13 milímetros. Pueden utilizarse fibras más largas y cuando se utilizan, se concentran normalmente en, o cerca de, las superficies de la espuma sintáctica, como resultado de migración durante la expansión. El diámetro de las fibras puede oscilar considerablemente. Preferiblemente, el diámetro de fibra oscila entre aproximadamente 20 µm y aproximadamente 70 µm, preferiblemente entre aproximadamente 30 µm y aproximadamente 60 µm. Los filamentos o hilo hilado se colocan dentro de los componentes de tapón extruidos por pultrusión o colados, tal como se ilustra en los dibujos y se describió anteriormente.

10 Pueden utilizarse agentes de acoplamiento en formulaciones en las que puede potenciarse la unión entre componentes fibrosos y de carga de la formulación. Agentes de acoplamiento adecuados son los agentes de acoplamiento de silicona y silano organofuncional, en los que la organofuncionalidad incluye grupos amino (por ejemplo, gamma-aminopropiltrióxido-silano, beta-aminoetil-gamma-aminopropiltrióxido-silano, y similares), grupos epoxi (por ejemplo, glicidiloxipropil-trimetoxy-silano, epoxiciclohexil-trimetoxy-silano, y similares), y grupos acrílicos (por ejemplo, gamma-metacrililoxipropil-trimetoxy-silano). Pueden recubrirse sobre los componentes fibrosos y de carga y/o añadirse directamente en la resina formulación y realizar un acoplamiento *in situ*.

20 Una formulación de resina típica comprende lo siguiente:

Formulación	Porcentaje en peso del 40 al 80	Porcentaje en peso preferido del 60 al 75
Resina epoxídica de bisfenol A. Una resina preferida comprende una mezcla de (a) una resina sólida y una resina líquida que proporciona una resina procesable; o (b) una mezcla de resinas líquidas que proporciona una resina procesable; o (c) una mezcla de una resina epoxídica de bisfenol A y resina epoxídica de novolaca de bajo peso molecular.		
Partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles <i>in situ</i> incompatibles que contienen agente de expansión en las mismas	del 5 al 45	del 6 al 15
Agente de aumento de tenacidad elastomérico. Un agente de aumento de tenacidad deseable puede ser un elastómero de copolímero de butadieno carboxilado y acrilonitrilo; un elastómero de copolímero de bloque de ABS; y un elastómero de copolímero de bloque de SBS.	del 0 al 12	del 0 al 9
Extendedor hidroxilo para la(s) resina(s) epoxídica(s). El extendedor preferido es bisfenol A.	del 0 al 20	del 4 al 12
Agente de curado de amina. Los agentes de curado de amina preferidos incluyen aminas alifáticas, aminas de óxido de alquileo, aminas aromáticas y ureas aromáticas.	del 4 al 12	del 5 al 10
Fibras	del 0 al 20	del 6 al 14
Microesferas de vidrio	del 0 al 10	del 2 al 6

25 Estas formulaciones de resina se realizan mediante mezclado convencional de los componentes en equipo de mezclado convencional para composiciones viscosas. Se han obtenido buenos resultados utilizando una mezcladora planetaria doble Ross[®], equipada con construcción de vacío y camisa para controlar la temperatura y desairear la mezcla. El mezclado se realiza normalmente combinando la resina, partículas no expandidas, componentes de elastómero, extendedores, diluyentes, agente de curado y fibras (añadiéndose éstas en último lugar), y bombeando a vacío para eliminar el aire arrastrado. La temperatura elegida es variable dependiendo de la viscosidad de la formulación. Puede ser deseable mezclar por separado la resina y el agente de curado. En tal caso, la formulación puede dividirse para mezclar la resina con alguna parte de la formulación para realizar un estado bien dispersado y hacer lo mismo con el agente de curado, y después combinar las mezclas bien dispersadas con el componente de fibra y las partículas no expandidas, para mezclarlos todos en condiciones que evitan una reacción prematura. Tales procedimientos se encuentran dentro de la habilidad de la técnica.

35 Lo siguiente describe la utilización de un sistema de extrusión de laboratorio para preparar la mezcla de resina de matriz/partículas de la invención que puede extruirse, pultruirse o colarse en los tapones de la invención. La extrusora contiene las siguientes unidades clave:

- 40 1. Se utilizó una extrusora de doble husillo Theysohn TSK-TT 020 de entrecruzamiento, que presenta un diámetro de husillo de 20,6 mm y una razón L/D de 36:1 (es decir, la longitud total de cilindro/extrusión es de 36D) para la extrusión de la mezcla de resina de matriz/partículas descrita a continuación. Se acciona por un motor eléctrico 3HP y puede funcionar a desde 0 hasta 500 rpm. Comprende 6 zonas de temperatura controlada, cada una con una longitud de 6D, y una zona de calentamiento de troquel en la salida de la extrusora. La temperatura de la

zona se controla automáticamente mediante calentamiento eléctrico y enfriamiento con agua. Hay diversos orificios de alimentación situados a lo largo de la longitud de cilindro de extrusora para la inyección de líquido, alimentación de sólido, ventilación y desgasificación a vacío. La extrusora también está equipada con husillos de diversos tipos para diferentes modos de funcionamiento tales como fusión y plastificación, dispersión, distribución, desvolatilización y desgasificación, y procesamiento de materiales de alta viscosidad tales como moldeo de material de termoplástico y procesamiento de material compuesto muy relleno. La tasa de producción de la extrusora oscila entre menos de 5 libras por hora y aproximadamente 30 libras por hora.

2. El sistema de extrusión contiene 2 carritos de inyección de líquido con capacidad de calentamiento para la inyección de masa fundida caliente y líquidos de baja viscosidad. También se utiliza un tercer carrito de inyección sin capacidad de calentamiento para inyectar una pequeña tasa de alimentación de líquidos de baja viscosidad y/o sensibles al calor.

3. El sistema de extrusión contiene un instrumento de relleno lateral de doble husillo que transporta materiales sólidos a través del orificio lateral situado a 18D. El instrumento de relleno lateral está diseñado para alimentar eficazmente un gran volumen de sólidos (especialmente sólidos de baja densidad) con susceptibilidad reducida de fluidización debido a una alimentación por gravedad directa.

4. Un troquel cilíndrico con capacidades de calentamiento y enfriamiento está directamente conectado a la salida de la extrusora. También puede unirse un troquel cilíndrico diseñado a medida al troquel para permitir el transporte del extrudado a través de un manguito para un procesamiento aguas abajo tal como pultrusión.

5. Formulación:

Compuestos epoxídicos

DEN 431 (Dow Chemical)	16,02% en peso
DEN 438 (Dow Chemical)	16,02% en peso
ECN 1280 (Ciba Products)	16,02% en peso

Agentes de curado (parte B)

Epon 826 (Shell Chemical)	11,31% en peso
4,4'-DDS (Araldite [®] epoxi cresol novolaca (ECN) Ciba Specialty Chemicals)	2,6% en peso
Amicure CG1400 (Air Products and Chemical Inc.)	3,30% en peso
MY-24 (agente de curado, Ajinomoto USA., Inc., Teaneck, NJ)	3,30% en peso
Epon 828/teñido de verde (Shell Chemical) (el tinte verde es Dupont Monastral [®] Green G, código GT-751-D)	0,21% en peso

Agente tixotrópico

TS-720	0,77% en peso
SI 310/SI 311 Microesferas de vidrio huecas (Emerson & Cuming, Canton, MA)	21,81% en peso

Partículas expansibles *in situ*

092 DU 120	8,59% en peso
------------	---------------

6. El agente tixotrópico es un óxido inorgánico de alta área superficial. Se alimenta a la extrusora como polvo sólido a través de un orificio de alimentación principal a 1,5D. Se combinan previamente compuestos epoxídicos como un líquido a temperatura elevada (~200°F) en un recipiente de lote antes de transportarse al tanque de contención del carrito de inyección de líquido. El líquido calentado puede bombearse a una temperatura inferior a 250°F al interior de la extrusora, habitualmente a través de los orificios a 4,5D o 6D. Se produce un mezclado disperso del sólido con el líquido en las tres primeras zonas de la extrusora hasta 18D a una temperatura de desde 160°F hasta 250°F. Se utiliza un gran número de elementos de amasado para proporcionar alta tensión de cizalladura para facilitar el mezclado. Las microesferas de vidrio huecas, que son sensibles a la tensión de cizalladura y de densidad ligera, se introducen en la extrusora mediante el instrumento de relleno lateral a 18D. Se utilizan elementos de transporte de entrada profunda para permitir un transporte de material aguas abajo más eficaz debido al gran aumento en el volumen del material de extrusión tras la adición de las microesferas. Se utilizan elementos de mezclado de tipo de engranaje de baja cizalladura para un mezclado con distribución con baja tensión de cizalladura para evitar romper y fracturar las microesferas. Pueden introducirse partículas expansibles *in situ* que muestran un inicio de expansión a una temperatura superior a de 220°F a 230°F y que pueden ser sensibles a la cizalladura a una temperatura superior a 180°F en la extrusora o bien mediante alimentación por gravedad directa a 12D o bien mediante el instrumento de relleno lateral. En el primer caso, la temperatura de extrusión desde la zona 3 aguas abajo se reduce hasta menos de 180°F. La fluidización no es obvia en el intervalo de carga mencionado anteriormente. Se emplea más comúnmente la alimentación mediante el instrumento de relleno lateral junto con las microesferas de vidrio (con un alimentador de sólidos independiente). Los agentes de curado se muelen en un compuesto epoxídico de baja viscosidad para formar un producto intermedio de parte B. El producto intermedio se introduce en la extrusora como un líquido mediante otro carrito de inyección de líquido a aproximadamente 110°F, habitualmente a través del orificio a 27D. También pueden utilizarse los orificios de inyección a 12D, 15D, y 21D, pero se recomienda la inyección aguas abajo para

minimizar el tiempo de residencia de los agentes de curado a temperatura elevada en la extrusora. Dado que el tiempo de residencia máximo en la extrusora para esta operación es de no más de 5 minutos, el avance de material prematuro es mínimo a una temperatura inferior a 180°F. Se ha aplicado un vacío en el orificio de ventilación a 24D para desgasificar. Para permitir una desgasificación más eficaz, también se recomienda una ventilación atmosférica aguas arriba a 12D o 15D para evacuar el aire introducido en la extrusora mediante el instrumento de relleno lateral. La extrusora funciona habitualmente a muchas rpm (de 250 rpm a 500 rpm) para maximizar la tasa de producción.

5
10
7. El material extruido puede descargarse directamente a un troquel para preparar tapones tal como se define en la presente memoria o se extruye a un dispositivo de pultrusión o un molde de colada para preparar tapones tal como se define.

8. Una formulación termoplástica típica para preparar tapones:

i. Epoxi novolaca DEN 438	38,2% en peso
ii. Resina fenoxídica PKHC	9,57% en peso
iii. Microesferas de vidrio	22,1% en peso
iv. Parte B de la formulación anterior	17,90% en peso
v. Fibra de vidrio de 1/64 pulgadas	3% en peso
vi. 92 DU 120	8,55% en peso

15
20
9. Un tapón que no se pandea extruido fabricado a partir de esta formulación logró una expansión de aproximadamente el 30% en un molde rectangular pequeño, aumentando el calentamiento del molde a una tasa de 5°F/minuto hasta una temperatura de horno de 260°F y se mantiene el molde a esa temperatura durante 2 horas. El tapón curado replicó el interior del molde.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado que comprende partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* incompatibles que contienen un agente de expansión en las mismas, distribuidas esencialmente de manera uniforme en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible con la cual son incompatibles cuando las partículas termoplásticas están en el estado termoexpansible.
- 10 2. Material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado según la reivindicación 1, en el que en el estado termoexpansible las partículas termoplásticas expansibles *in situ* se calientan hasta un estado en el que el agente de expansión en las partículas se expande; y la resina termoplástica en las partículas se ablanda suficientemente de modo que las partículas se expanden en tamaño.
- 15 3. Material compuesto monolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en forma de un tapón.
4. Tapón de material compuesto monolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contiene microesferas.
- 20 5. Tapones de material compuesto monolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contienen cargas de refuerzo.
- 25 6. Artículo de fabricación que comprende un material estructural celular abierto que contiene dentro de la célula o células abiertas del mismo, al menos un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible.
- 30 7. Artículo de fabricación según la reivindicación 6, en el que el material estructural celular abierto es una estructura en panal de abeja.
- 35 8. Artículo de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, en el que el material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible es un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado que comprende partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* incompatibles que contienen un agente de expansión en las mismas, distribuidas esencialmente de manera uniforme en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible con la cual son incompatibles cuando las partículas termoplásticas están en el estado termoexpansible.
- 40 9. Artículo de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en el que el material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado está en forma de un tapón que se adapta a la forma de las células abiertas de la estructura en panal de abeja.
- 45 10. Artículo de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que está previsto un único tapón depositado para cada célula abierta individual de la estructura en panal de abeja que está rellena de este modo.
11. Artículo de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que la resina de matriz comprende una resina epoxídica o una resina fenoxídica.
- 50 12. Artículo de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que el material compuesto contiene un refuerzo de fibras.
13. Artículo de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el que el material compuesto contiene microesferas.
- 55 14. Procedimiento para reforzar y/o rigidizar una estructura celular normalmente abierta, cualquier estructura tubular o cualquier estructura de canal, disponiendo al menos un material compuesto de formación de núcleo resistente al pandeo expansible dentro de una parte interior hueca de dicha estructura, en el que se forma una resina de matriz/mezcla de partículas distribuyendo esencialmente de manera uniforme partículas termoplásticas isotrópicamente expansibles *in situ* que contienen un agente de expansión en las mismas en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible.
- 60 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la distribución se realiza mediante mezclado en una extrusora.
16. Procedimiento según las reivindicaciones 14 ó 15, en el que la resina de matriz/mezcla de partículas se conforma en tapones mediante extrusión, pultrusión o colada.
- 65 17. Procedimiento según la reivindicación 14, que comprende insertar en una parte interior hueca seleccionada de una estructura en panal de abeja un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo

- preconformado de partículas termoplásticas expansibles *in situ* incompatibles, que forman unas microcélulas cerradas tras la expansión isotrópica, en una resina de matriz termoplástica o termoendurecible, presentando el material compuesto una forma externa y un tamaño que es dimensionalmente similar a la parte interior hueca del panal de abeja, calentar el material compuesto hasta una temperatura que provoca la expansión isotrópica de las partículas termoplásticas expansibles *in situ* en el material compuesto y la expansión del material compuesto dentro de la estructura en panal de abeja de la parte interior para lograr una interfaz sin defectos con la pared de la estructura en panal de abeja de la parte interior.
- 5
18. Utilización de un material compuesto monolítico de formación de núcleo resistente al pandeo expansible preconformado para reforzar y rigidizar un material estructural celular normalmente abierto.
- 10

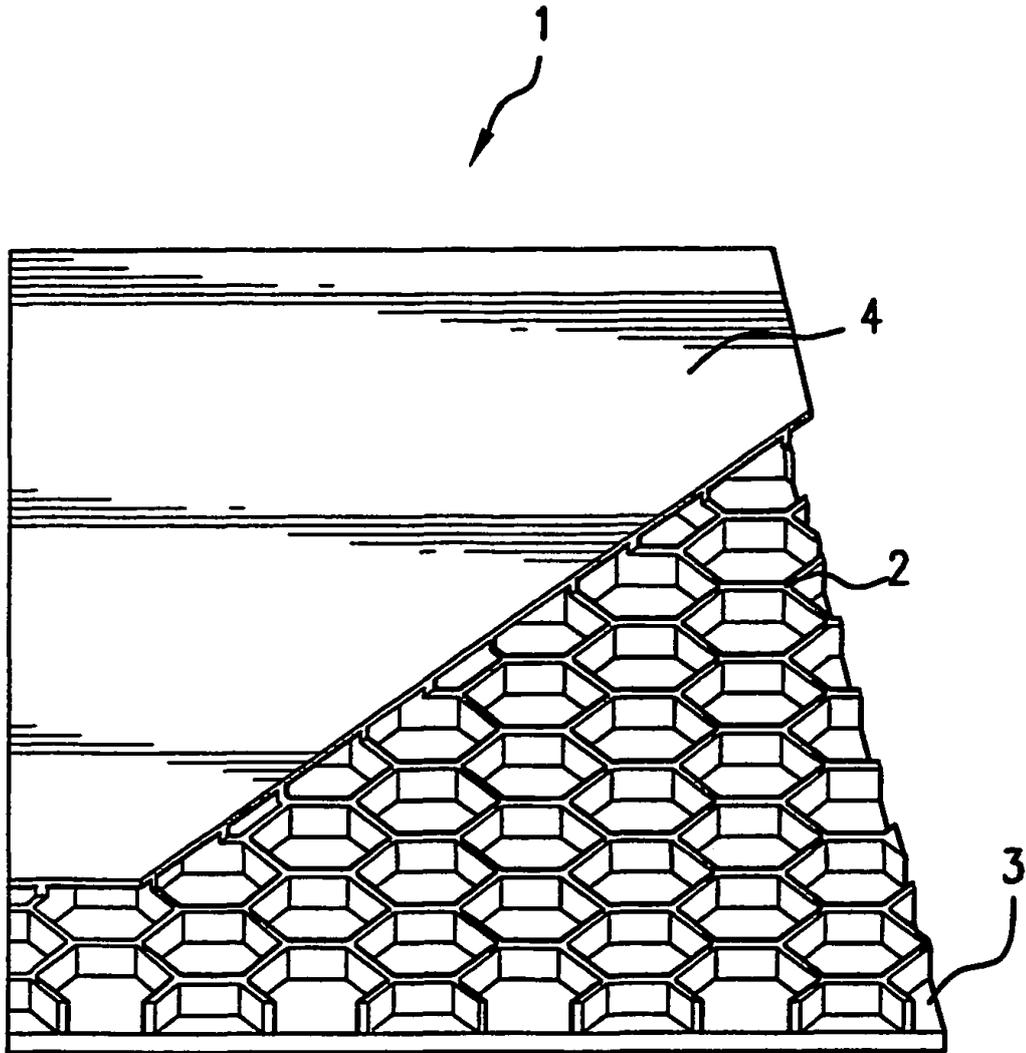


FIG. 1
TÉCNICA ANTERIOR

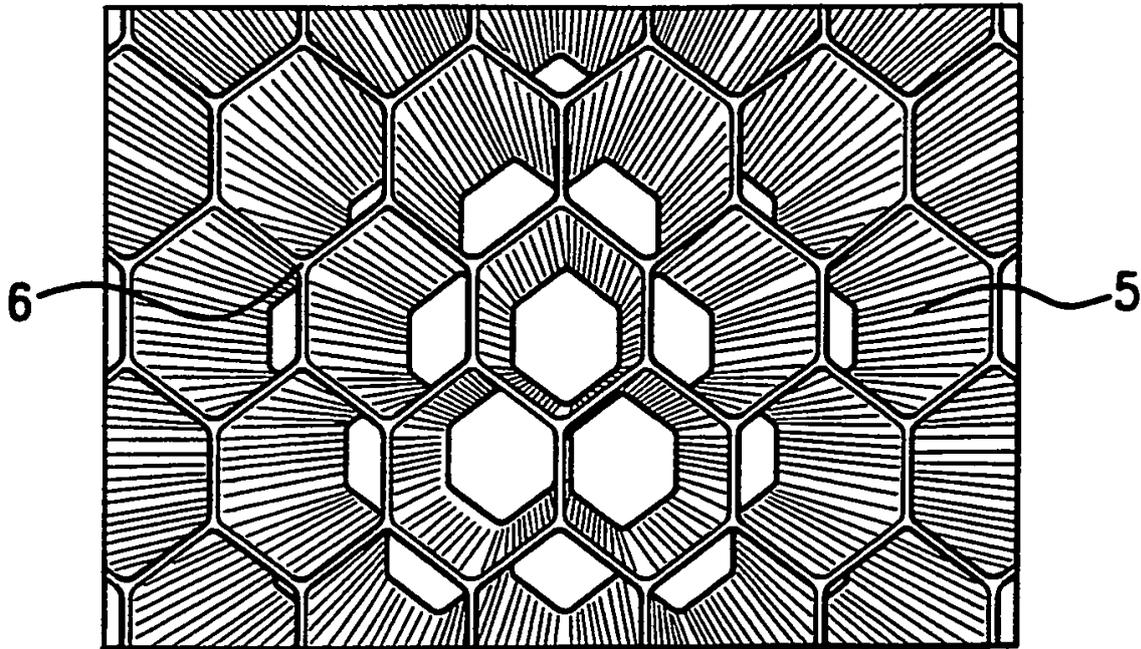


FIG.2
TÉCNICA ANTERIOR

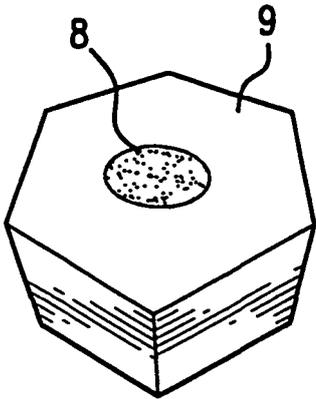


FIG. 3a

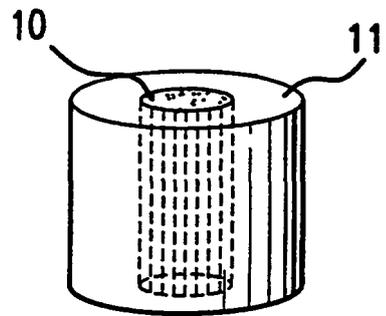


FIG. 3b

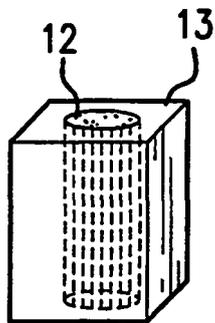


FIG. 3c

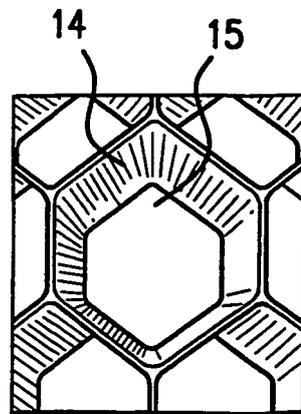


FIG. 3d

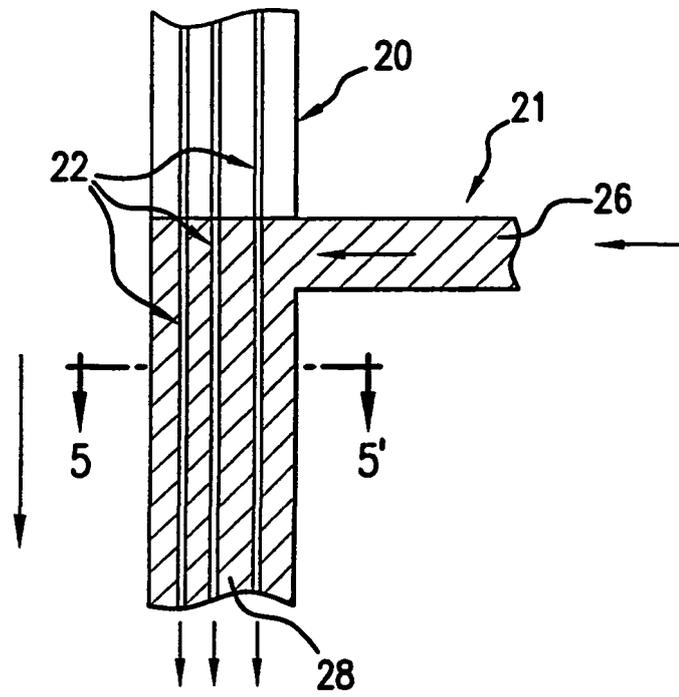


FIG. 4

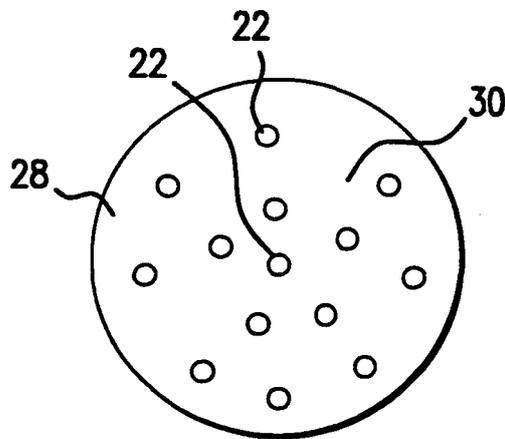


FIG. 5

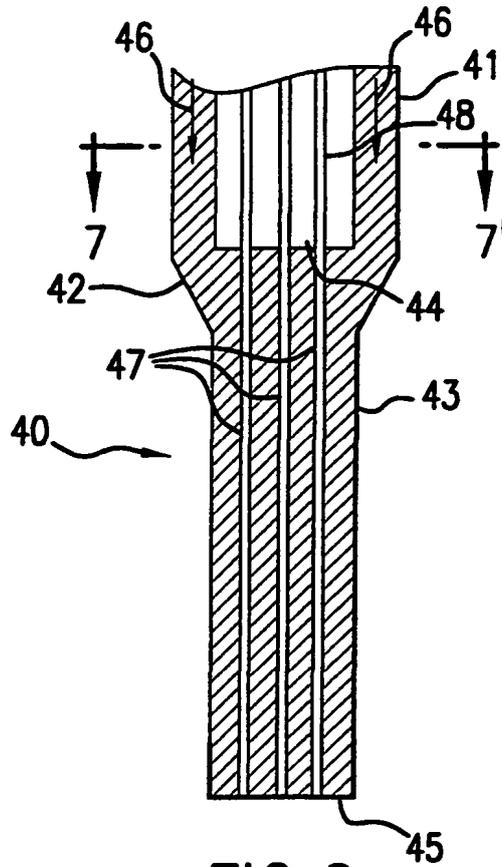


FIG. 6

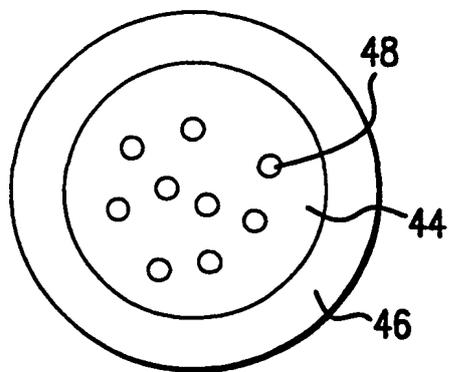


FIG. 7

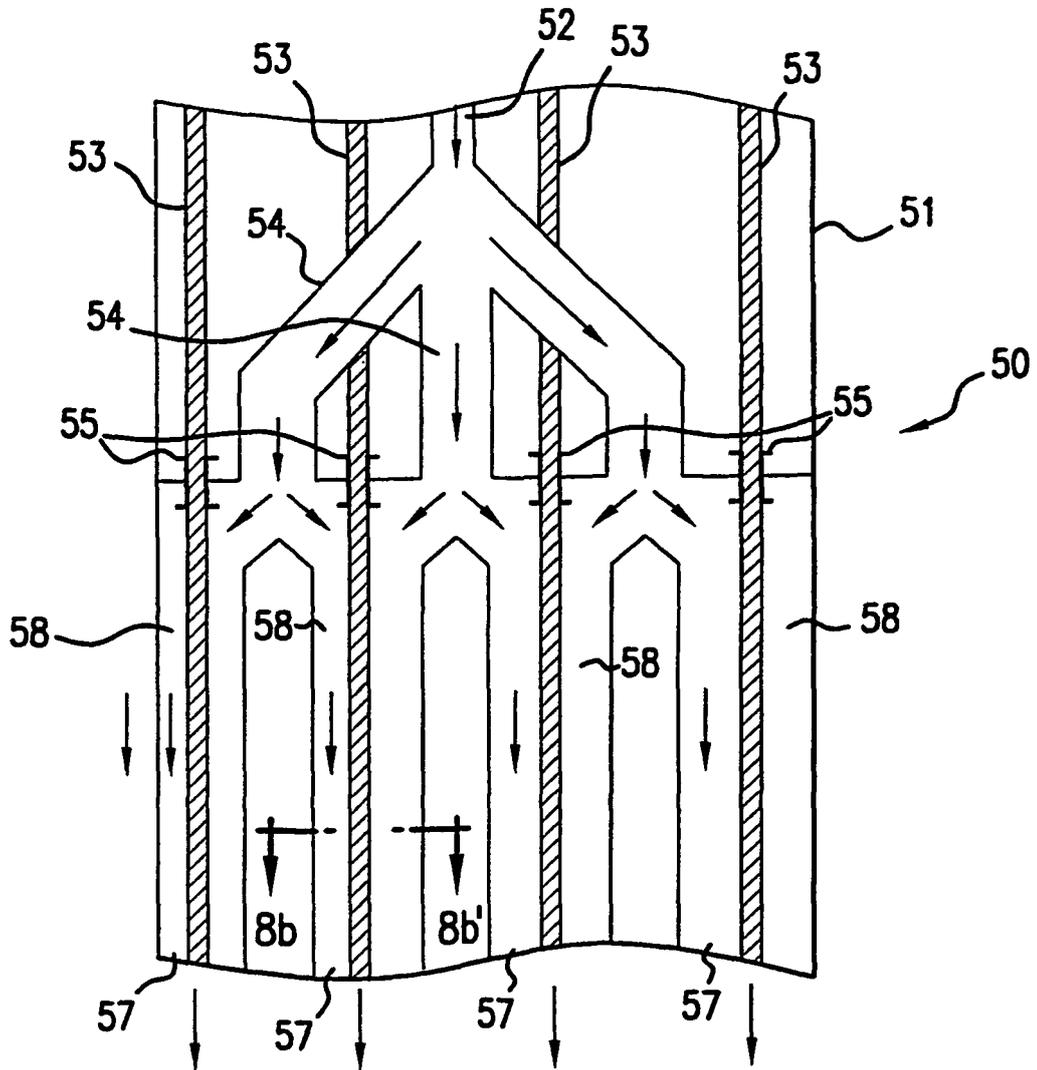


FIG. 8a

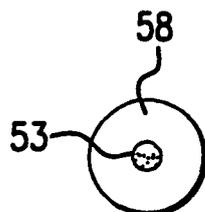


FIG. 8b

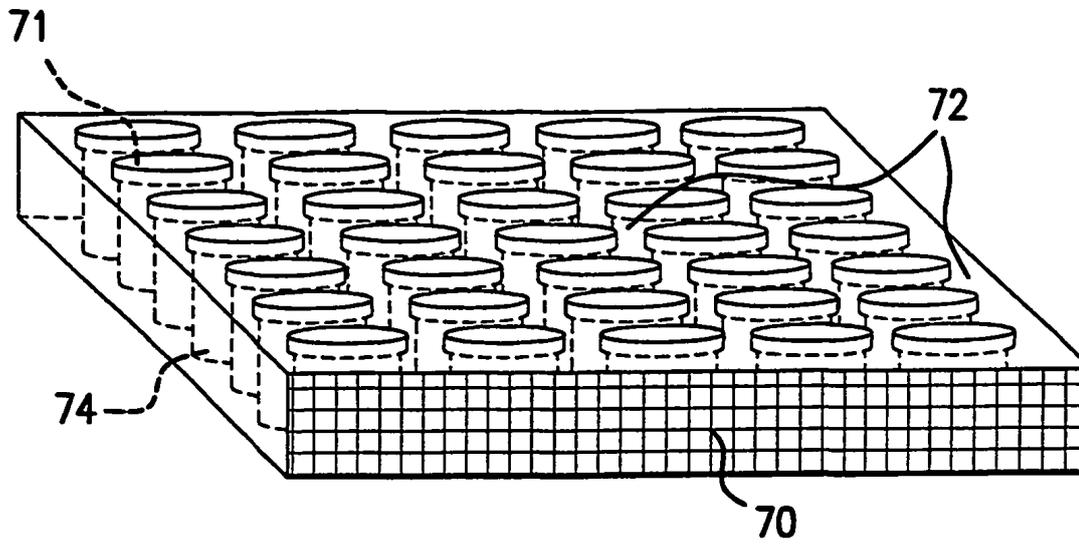


FIG. 9a

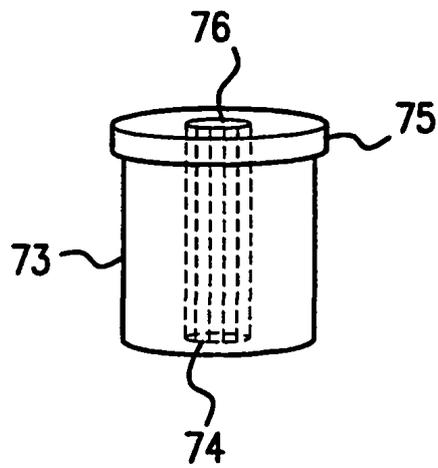


FIG. 9b