

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 438**

51 Int. Cl.:

B32B 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2011 E 11711499 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2550159**

54 Título: **Espumas y piezas moldeadas de materiales soporte que contienen resinas reactivas espumables**

30 Prioridad:

25.03.2010 EP 10157726

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

15.10.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**STEINKE, TOBIAS HEINZ;
BAUMGARTL, HORST;
HAHN, KLAUS;
SCHIERHOLZ, JENS-UWE;
WESTER, BETTINA;
MÖCK, CHRISTOF;
VATH, BERNHARD;
NESSEL, PETER;
LENZ, WERNER;
GONZALES, DENIS ALFRED y
DE LEERSNYDER, GEERT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 425 438 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).

DESCRIPCION

Espumas y piezas moldeadas de materiales soporte que contienen resinas reactivas espumables

La presente invención se refiere a espumas y piezas moldeadas de materiales soporte que contienen resinas de melamina/formaldehído espumables.

5 Por la WO-A-2009/77616 son conocidas piezas moldeadas en las cuales los materiales soporte están constituidos, a modo de ejemplo, por espumas de células abiertas, como espumas de resina de melamina de células abiertas, PIR (poliisocianurato), espumas de poliimida o espumas a base de materiales inorgánicos. De las mismas son conocidas en especial piezas moldeadas en las cuales el material soporte es una espuma de resina de melamina, y la resina reactiva espumada es una resina de poliuretano, una resina de poliéster o una resina de epóxido.

10 No obstante, tales piezas moldeadas dejan aún que desear.

Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner remedio a los inconvenientes citados anteriormente.

15 Por consiguiente se encontraron nuevas espumas y piezas moldeadas constituidas por materiales soporte espumados del grupo formado por resinas de poliuretano, resinas de poliéster, epóxidos o sus mezclas que contienen como resina reactiva espumable resinas de melamina/formaldehído.

La proporción ponderal de material soporte respecto a resina reactiva espumable asciende, por regla general, a un 1 hasta un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 30 % en peso, en especial un 10 a un 20 % en peso.

20 Como materiales soporte de las espumas y piezas moldeadas según la invención, en principio son apropiados todos los materiales tridimensionales y planos conocidos por el especialista, que se pueden emplear como soporte, matriz o esqueleto básico. En principio pueden estar dispuestos en cualquier forma o grosor. Preferentemente se emplean materiales soporte planos, que están dispuestos en forma de placas, siendo la tercera dimensión (grosor) menor que la primera (longitud) y segunda dimensión (anchura) del material soporte plano. La longitud y la anchura del material soporte plano pueden ser iguales o diferentes.

25 Los materiales soporte son seleccionados preferentemente por al menos una resina de poliuretano (espumable) (resina de PU), resina de poliéster (espumable) o resina de epóxido (espumable). En especial, el material soporte es una resina de poliuretano. Las resinas de poliuretano, resinas de poliéster o resinas de epóxido apropiadas son conocidas por el especialista.

30 Tales resinas se pueden encontrar, a modo de ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Technology (Wiley) bajo los siguientes capítulos: a) poliésteres, insaturados: edición 3, vol. 11, 2004, páginas 41-64; b) poliuretanos: edición 3, vol. 4, 2003, páginas 26-72 y c) resinas epoxi: edición 3, vol. 9, 2004, páginas 678-804. Por lo demás, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley) se encuentran los siguientes capítulos: a) resinas de poliéster, insaturadas: edición 6, vol. 28, 2003, páginas 65-74; b) poliuretanos: edición 6, vol. 28, 2003, páginas 667-722, y c) resinas epoxi: edición 6, vol. 12, 2003, páginas 285-303.

35 En el ámbito de la presente invención, en especial se entiende por resinas de poliuretano resinas a base de poliuretano. Estas se obtienen predominantemente a partir de aceites que secan al aire (triglicéridos, ácidos grasos insaturados), que se transesterifican en primer lugar con glicerol para dar una mezcla de mono- y diglicéridos. Los productos resultantes se hacen reaccionar a continuación con diisocianatos, preferentemente diisocianatotoluenos, en una proporción cuantitativa de grupos isocianato : hidroxilo $\leq 1 : 1$ respecto a poliuretanos, que ya no contienen grupos isocianato, y secan y endurecen de modo similar a resinas alquídicas, mediante oxidación al aire. Se pueden obtener alternativamente a partir de polialcoholes esterificados parcialmente con ácidos insaturados (por ejemplo con talol) (glicerol, pentaeritrol) y diisocianatos.

45 En el ámbito de la presente invención se entiende por resinas de poliéster preferentemente resinas de poliéster insaturadas. En el caso de las resinas de poliéster se trata en especial de resinas de reacción a base de poliésteres insaturados, obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos insaturados, como ácido maleico o fumárico, y predominantemente alcoholes divalentes, como etilenglicol y propano-1,2-diol, que endurecen en la aplicación bajo polimerización y reticulado para dar masas duroplásticas. En su obtención se pueden emplear como componentes adicionales monómeros copolimerizables (estireno, α -metilostireno, viniltolueno, metacrilato de metilo y otros) como disolvente o diluyente, monómeros bifuncionales (por ejemplo divinilbenceno, ftalato de dialilo) como reticulante y endurecedor (iniciadores de polimerización, por ejemplo peróxidos), aceleradores, pigmentos, plastificantes, antiestáticos, cargas y sustancias de refuerzo (fibras de base inorgánica u orgánica).

5 En el ámbito de la presente invención se entiende por resinas epoxi preferentemente tanto compuestos oligómeros con más de un grupo epóxido por molécula, que se emplean para la obtención de duroplásticos, como también los correspondientes duroplásticos en sí. La transformación de resinas epoxi en duroplásticos se efectúa a través de reacciones de poliadición con endurecedores apropiados, o bien mediante polimerización a través de los grupos epóxido. La obtención de resinas de epóxido mediante reacción de bisfenol A (dihidroxi-compuestos aromáticos) con epiclorhidrina se efectúa preferentemente en medio alcalino para dar compuestos en forma de cadenas.

Los materiales celulares polímeros son preferentemente de células abiertas. A tal efecto se tratan/reticulan adicionalmente los materiales celulares convencionales, de células cerradas.

10 El denominado reticulado es un procedimiento con el que las películas celulares de una espuma se eliminan casi completamente, de modo que la espuma obtiene una estructura de células abiertas casi perfecta.

15 El reticulado se lleva a cabo en una cámara de acero, donde se incluyen bloques de espuma completos o - en reactores de cilindros especiales - cilindros con aproximadamente 1 m de diámetro. Después se descarga el aire por bombeo, y se substituye por una mezcla de gases de combustión. Mediante la inflamación de la mezcla gaseosa, la ola de calor y presión producida ocasiona que las estructuras más delgadas en la espuma, es decir, las películas celulares, se desgarran y se fundan en los nervios celulares, de modo que engrosan. Mediante el reticulado se reduce la dureza al recalcado del bloque de espuma en aproximadamente un 20 %, por el contrario, los valores de resistencia a la tracción y dilatación aumentan.

20 El reticulado genera una temperatura interna de bloqueo elevada, aproximadamente como después del espumado. Por lo tanto, también tras el reticulado es necesario un tiempo de refrigeración. Las espumas reticuladas presentan un carácter de células abiertas casi al 100 %, y por lo tanto tienen una resistencia mínima a la circulación para gases o líquidos. La aplicación más frecuente son filtros de todo tipo. Con ayuda del procedimiento de reticulado, la espuma seleccionada en la presente invención se refina ensanchándose sus poros a un grosor de poros por pulgada ppi 20-40.

25 Alternativa o adicionalmente al procedimiento de reticulado existe la posibilidad de reducir la densidad de la espuma, de modo que mediante la elaboración mecánica se pueden introducir en la espuma orificios o escotaduras adicionales en la espuma, además de los poros presentes, así y todo, en la espuma.

30 Como materiales soporte adicionales son apropiadas fibras minerales (por ejemplo vidrio, lana mineral, basalto), fibras animales (por ejemplo seda, lana), fibras plásticas (por ejemplo algodón), fibras químicas constituidas por polímeros naturales (por ejemplo celulosa), y fibras químicas constituidas por polímeros sintéticos (como poliamida (PA 6.6 - denominación de marca Nylon, PA 6.0 - denominación de marca Perlon), poliéster PET (tereftalato de polietileno), PBT (tereftalato de polibutileno), PVC (cloruro de polivinilo), PP (polipropileno), PE (polietileno), PPS (sulfuro de polifenileno), PAN (poliacrilonitrilo), PI (poliimida), PTFE (politetrafluoretileno, teflón), aramidas (meta-aramida, denominación de marca, por ejemplo, Nomex, para-aramida, denominación de marca, por ejemplo, Kevlar), poliamidoimida (Kermel). (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, cap. 13, Fibers, 2003, páginas 323 a 652).

35 Son preferentes vellones (no tejidos) y materiales tejidos (tejidos), así como retículos bi- y tridimensionales, de células abiertas, constituidos por las fibras citadas anteriormente.

Como materiales soporte se pueden emplear también mezclas de fibras, constituidas por las fibras citadas anteriormente. También se pueden emplear materiales multicapa constituidos por fibras de diversos tipos, de la misma densidad o diferente densidad respecto al mismo grosor o a diferente grosor.

40 Las espumas obtenidas a partir de materiales soporte que contienen resinas reactivas espumables se denominan también espumas híbridas. En caso dado, también se pueden introducir dos o más resinas reactivas espumables diferentes en el material soporte.

45 Como espuma reactiva espumable son apropiadas resinas de melamina-formaldehído, de modo especialmente preferente resinas de melamina/formaldehído que conducen a una espuma de células abiertas con una densidad de ≤ 25 g/l, es decir 1,6 a 25 g/l, preferentemente 2 a 15 g/l, de modo especialmente preferente 3 a 23 g/l, en especial 4 a 12 g/l, y un tamaño de poros entre 10 y 1000 μm , preferentemente 50 y 300 μm .

Procedimientos de obtención para resinas de melamina/formaldehído y sus espumas son conocidos, a modo de ejemplo, por la WO-A-01/94436.

Las espumas y piezas de moldeo según la invención se pueden obtener como sigue:

50 1. Obtención de una disolución o dispersión que contiene un condensado previo de espuma a obtener, y en caso dado otros componentes adicionales (Z),

2. introducción de la resina de melamina/formaldehído espumable en un material soporte,

3. espumado del condensado previo en el material soporte mediante calentamiento de la disolución o dispersión del paso (2) a una temperatura por encima de la temperatura de ebullición del agente propulsor, para obtener una espuma, así como, en caso dado, preferentemente

5 4. secado de la espuma obtenida en el paso (3).

Los pasos de procedimiento aislados y las diversas posibilidades de variación se explican más detalladamente a continuación.

Los condensados previos de melamina-formaldehído presentan generalmente una proporción molar de formaldehído respecto a melamina de 5 : 1 a 1,3 : 1, preferentemente 3,5 : 1 a 1,5 : 1.

10 Estos productos de condensación de melamina/formaldehído pueden contener, además de melamina, hasta un 50 % en peso, preferentemente hasta un 20 % en peso de otros generadores de duroplásticos y, además de formaldehído, hasta un 50 % en peso, preferentemente hasta un 20 % en peso de otros aldehídos incorporados por condensación. No obstante, es preferente un producto de condensación de melamina/formaldehído no modificado.

15 Como generadores de duroplásticos se pueden emplear, por ejemplo, acetaldehído, trimetilolacetaldehído, acroleína, furfural, glioxal, aldehído glutárico, aldehído ftálico y aldehído tereftálico. Otros detalles sobre productos de condensación de melamina/formaldehído se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/2, 1963, páginas 319 a 402.

En otra forma de ejecución preferente, el condensado previo de melamina/formaldehído en la mezcla se presenta en una cantidad de un 55 a un 85 % en peso, preferentemente de un 63 a un 80 % en peso.

20 En la obtención del condensado previo de melamina/formaldehído se pueden añadir alcoholes, a modo de ejemplo metanol, etanol o butanol, para obtener condensados parcial o completamente eterificados. Mediante la formación de grupos éter se puede influir sobre la solubilidad del condensado previo de melamina/formaldehído y las propiedades mecánicas del material completamente endurecido.

25 Como agentes dispersantes, o bien emulsionantes, se pueden emplear agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, así como mezclas de los mismos.

30 Agentes tensioactivos aniónicos apropiados son, a modo de ejemplo, sulfonatos de óxido de difenileno, sulfonatos de alcano- y alquilbenceno, sulfonatos de alquilnaftalina, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alquiléter, sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éter, ésteres de ácido α -sulfograso, sulfonatos de acilaminoalcano, isotionatos de acilo, etercarboxilatos de alquilo, sarcosinatos de N-acilo, fosfatos de alquilo y alquiléter. Como agentes tensioactivos no iónicos se pueden emplear poliglicoléteres de alquilfenol, poliglicoléteres de alcohol graso, poliglicoléteres de ácido graso, alcanolamidas de ácido graso, copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, óxidos de amina, ésteres de ácido graso de glicerina, ésteres de sorbitano y poliglicósidos de alquilo. Como emulsionantes catiónicos se pueden emplear, por ejemplo, sales de alquiltriamonio, sales de alquilbencildimetilamonio y sales de alquilpiridinio.

35 Los agentes dispersantes, o bien emulsionantes, se pueden emplear en cantidades de un 0,2 a un 5 % en peso, referido al condensado previo de melamina/formaldehído.

Los agentes dispersantes, o bien emulsionantes y/o coloides de protección, se pueden añadir en principio a la dispersión cruda en cualquier momento, pero también pueden estar ya presentes en el disolvente en la introducción de la dispersión de microcápsulas.

40 Como endurecedores se pueden emplear compuestos ácidos, que catalizan la condensación subsiguiente de la resina de melamina. La cantidad de estos endurecedores asciende, por regla general, a un 0,01 hasta un 20 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 5 % en peso, referido respectivamente al condensado previo. Compuestos ácidos apropiados son ácidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo seleccionados a partir del grupo constituido por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácidos toluenosulfónicos, ácidos amidosulfónicos, anhídridos de ácido y mezclas de los mismos.

45 Dependiendo de la selección del condensado previo de melamina/formaldehído, la mezcla contiene un agente propulsor. En este caso, la cantidad de agente propulsor en la mezcla se ajusta, por regla general, a la densidad de espuma deseada.

En el procedimiento según la invención se pueden emplear en principio agentes propulsores tanto físicos, como también químicos (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. I, 3ª edición, capítulo Additives, páginas 203 a 281, 2003).

5 Como agentes propulsores son apropiados agentes propulsores "físicos" o "químicos". En este caso, se entiende por agentes propulsores "físicos" líquidos volátiles o gases comprimidos, que adquieren su propiedad como agente propulsor mediante tratamiento físico (por ejemplo temperatura, presión). En este caso, se entiende por agentes propulsores "químicos" aquellos agentes propulsores que adquieren su propiedad como agente propulsor mediante reacción química o descomposición química, bajo liberación de gas.

10 Como agente propulsor "físico" son apropiados, a modo de ejemplo, hidrocarburos, como pentano, hexano, hidrocarburos halogenados, en especial clorados y/o fluorados, a modo de ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetano, hidrocarburos fluorclorados, hidrocarburos fluorclorados parcialmente halogenados (H-FCKW), alcoholes, a modo de ejemplo metanol, etanol, n- o iso-propanol, éteres, cetonas y ésteres, a modo de ejemplo formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo o acetato de etilo, en forma líquida o aire, nitrógeno y dióxido de carbono como gases.

15 Como agente propulsor "químico" son apropiados, a modo de ejemplo, isocianatos en mezcla con agua, liberándose como agente propulsor activo dióxido de carbono. Además son apropiados carbonatos y bicarbonatos en mezcla con ácidos, que generan igualmente dióxido de carbono. También son apropiados compuestos azoicos, como por ejemplo azodicarbonamida.

20 En una forma preferente de ejecución de la invención, la mezcla contiene adicionalmente al menos un agente propulsor. Este agente propulsor se presenta en la mezcla en una cantidad de un 0,5 a un 60 % en peso, preferentemente un 1 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 1,5 a un 30 % en peso, referido al condensado previo de melamina/formaldehído. Preferentemente se añade un agente propulsor físico con un punto de ebullición entre 0 y 80°C.

25 En otra forma de ejecución, la mezcla contiene, además del condensado previo de melamina/formaldehído de espuma a obtener y las nanopartículas, también un emulsionante, así como, en caso dado, un endurecedor y, en caso dado, un agente propulsor.

30 En otra forma de ejecución, la mezcla está exenta de otros aditivos. No obstante, para algunos fines puede ser conveniente añadir un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 10 % en peso, referido al condensado previo de melamina/formaldehído, de aditivos habituales, como colorantes, agentes ignífugos, estabilizadores UV, agentes para la reducción de la toxicidad de gas de combustión, o para favorecer la carbonización.

También es posible añadir aditivos al condensado previo de melamina/formaldehído. En una forma de ejecución, las espumas abrasivas contienen al menos un aditivo del grupo de colorantes, substancias perfumantes, aclaradores ópticos, filtros UV y pigmentos. Este aditivo está distribuido preferentemente de modo homogéneo en la espuma.

35 Como pigmentos se pueden emplear los pigmentos inorgánicos naturales (por ejemplo creta) o sintéticos (por ejemplo óxidos de titanio) de uso común, pero también pigmentos orgánicos.

40 La introducción de la resina reactiva espumable (paso 2) en el material soporte se puede efectuar según todos los métodos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo mediante impregnado de material soporte con resina reactiva espumable. Alternativamente se puede pulverizar (la superficie de) el material soporte también con resina reactiva espumable, y en caso dado, a continuación, enrollar o laminar a continuación en el material soporte (WO-A-2009/077616). Normalmente, la resina reactiva espumable se aplica lo más uniformemente posible. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de tal manera que el material soporte se sumerja completamente en la disolución de impregnado, que contiene la resina reactiva espumable, o se sumerja sólo un lado de material soporte.

En una forma de ejecución preferente se puede obtener una combinación de espuma de células abiertas y una espuma de resina de melamina/formaldehído, preferentemente de manera discontinua.

45 A tal efecto, en un dispositivo de espumado con ajustes de presión variables, la disolución o dispersión que contiene un condensado previo del paso (1) se puede combinar con el material soporte. Son posibles diversas combinaciones:

1. Se dispone el material soporte, y se aplica la resina reactiva espumable lo más uniformemente posible,

50 2. se impregna el material soporte con la resina reactiva espumable, y después se introduce en el molde de espumado,

3. la resina de melamina/formaldehído se dispone, y después se añade el material soporte.

En otra forma de ejecución preferente se puede obtener una combinación de material soporte y una espuma de resina de melamina/formaldehído preferentemente en un procedimiento continuo.

5 La combinación de material soporte y resina de melamina/formaldehído se puede efectuar de diversas maneras. En este caso, el material soporte se puede alimentar al dispositivo de espumado a través de un rodillo continuo. Se puede efectuar previamente una compresión del material soporte, de modo que éste alcance toda la altura de espuma en el espumado con la resina de melamina/formaldehído (es decir, el grosor de material soporte original). Por lo demás, el material soporte se puede expandir en el espumado, de modo que éste se desgarra a lo largo del sentido de espumado, y por consiguiente pierde la estructura compuesta original.

10 1. El material soporte se puede alimentar al dispositivo de espumado a través del fondo. El material soporte se puede fijar, a modo de ejemplo, bajo empleo de una banda autoadherente en el lado inferior del dispositivo de espumado. La mezcla se puede aplicar desde arriba sobre el material soporte.

15 2. El material soporte se puede conducir al dispositivo de espumado por encima de la resina de melamina/formaldehído, de modo que la resina de melamina/formaldehído puede atravesar el material soporte (y expandirse) en el espumado.

3. La resina de melamina/formaldehído se puede inyectar y laminar directamente en el material soporte. Mediante el laminado se puede eliminar de nuevo, a modo de ejemplo, resina de reacción espumable excedente, hasta que en el material soporte se presenta la cantidad deseada de resina reactiva espumable.

20 En el paso de procedimiento (3) se efectúa un calentamiento para el espumado del condensado previo, y en caso dado del material soporte. Mediante un calentamiento de la disolución o dispersión del paso (2) a una temperatura por encima del punto de ebullición del agente propulsor apropiado se puede obtener una espuma. La temperatura a aplicar exactamente depende también del agente propulsor empleado (por ejemplo de su punto de ebullición). El calentamiento en el paso (3) se puede efectuar, por ejemplo, mediante el empleo de gases calientes (como aire o gases inertes) y/o una irradiación de alta frecuencia (por ejemplo microondas).

25 La introducción de energía se puede efectuar preferentemente mediante radiación electromagnética, a modo de ejemplo mediante irradiación de alta frecuencia con 5 a 400 kW, preferentemente 5 a 200 kW, de modo especialmente preferente 9 a 120 kW por kilogramo de mezcla empleada en un intervalo de frecuencia de 0,2 a 100 GHz, preferentemente 0,5 a 10 GHz. Como fuente de radiación para radiación dieléctrica son apropiados magnetrones, pudiéndose irradiar simultáneamente con uno o varios magnetrones.

30 Las espumas obtenidas se secan a continuación, eliminándose agua y agente propulsor remanentes en la espuma.

Las propiedades de la espuma híbrida obtenida en este caso resultan de la resina de melamina-formaldehído espumable empleada, y de la densidad aparente de material soporte ajustada.

Las espumas de resina de melamina obtenidas según la invención presentan por regla general una densidad de 5 a 100 g/l, de modo especialmente preferente 10 a 50 g/l.

35 Además, la espuma híbrida puede contener adicionalmente aditivos. Como aditivos son apropiados, a modo de ejemplo, agentes ignífugos, como masas intumescientes, silicatos alcalinos, melamina, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, polifosfatos amónicos, fosfatos orgánicos, o también compuestos halogenados ignífugos. Del mismo modo son apropiados plastificantes, agentes de germinación, filtros IR, como hollín y grafito, polvo de óxido de aluminio o $Al(OH)_3$, colorantes solubles e insolubles, substancias de acción biocida (como fungicidas) y pigmentos como aditivos.

40 En caso dado, la espuma híbrida puede reforzar también con otras partículas orgánicas o inorgánicas. Tales partículas se introducen preferentemente en mezcla con la resina reactiva espumable. Cargas de refuerzo apropiadas son, a modo de ejemplo: fibras de vidrio cortas, talco, creta u otros minerales, nanotubos, silicatos laminares o fibras de carbono. Estos aditivos se pueden introducir ya en el material soporte.

45 Las espumas de resina de melamina según la invención encuentran aplicación en el acolchado de asientos, como protección al calor, frío y/o sonora, o bien amortiguación, o bien aislamiento de edificios y partes de edificios, en especial de paredes, paredes intermedias, techos, fachadas, puertas, cubiertas y suelos, de automóviles de todo tipo terrestres, acuáticos, aéreos y universales, para el transporte de cargas o de personas, o tal combinación en automóviles para personas, camiones de carga, por ejemplo para el aislamiento del espacio para el motor (como carcasas de motor) o habitáculos, en transporte por raíles en vagones en mercancías, o transporte de personas, así como en locomotoras, en vehículos aéreos, por ejemplo en interior de cabinas, cockpit, o en espacios de carga, así

5 como en la industria espacial en objetos volantes con tripulación o sin tripulación, como naves espaciales y deslizadores espaciales, cápsulas espaciales o satélites, para el aislamiento a bajas temperaturas, por ejemplo de agregados de refrigeración, neveras, carcasas refrigerantes, instalaciones de almacenaje y depósitos para cualquier líquido, en especial para aceite y gas, o bien gas líquido hasta (-278°C), para el almacenaje y en el transporte, para el alojamiento y emisión reversible o parcialmente reversible de líquidos hasta (-273°C) como "esponja", en la industria de limpieza para la limpieza de superficies, por ejemplo en forma de esponjas, o impregnado con agentes de limpieza de todo tipo, entre otros, para procesos de lavado en lavadoras (completamente) automáticas, como material de envasado aislante de choques o amortiguador de choques, en aplicaciones higiénicas (compresas, pañales), así como en el sector textil (ropa).

10 Se encuentran ejemplos de empleo de espumas de resina de melamina/formaldehído en aplicaciones higiénicas, a modo de ejemplo, en la WO-A-02/26872 y la WO-A-02/26871.

En una forma especial de ejecución del procedimiento según la invención se puede conformar a presión el material soporte (espuma híbrida) que contiene la resina reactiva espumable. Por la EP-A-111 860 son ya conocidos conformados térmicos de espumas de resina de melamina.

15 Son conocidos procedimientos para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales a partir de espumas de células abiertas, elásticas, duroplásticas, a) alimentándose la espuma con vapor de agua durante un intervalo de tiempo de 0,1 a 120 min a una temperatura de 100 a 180°C, o llevándose a ebullición con agua, y conformándose a continuación bajo una presión de 0,1 a 100 bar, y a una temperatura de 20 a 280°C, o b) conformándose a una presión de 1,5 a 15 bar, y alimentándose a continuación con vapor de agua en estado conformado durante un intervalo de tiempo de 0,1 a 60 min a una temperatura de 100 a 180°C.

20 Bajo el concepto "conformado a presión" o "paso de conformado a presión", en el ámbito de la presente invención se entiende el tratamiento del material soporte (espuma híbrida) que contiene la resina reactiva espumable a presión elevada y temperatura elevada. En este caso se emplea una herramienta apropiada, conocida por el especialista, preferentemente calentable, cuya forma determina el conformado de la pieza moldeada a obtener. En este caso, a modo de ejemplo mediante los denominados "elementos de inserción" o herramientas con superficies de forma especial, piezas de trabajo (piezas moldeadas) con diferentes apariencias y/o grosores.

25 Se entiende por presión elevada cualquier presión mayor que la presión atmosférica (1 bar). Según la invención, este paso se lleva a cabo normalmente de modo que el material soporte obtenido, que contiene la resina reactiva espumable, se inserta en un molde apropiado, tras lo cual se aplica presión. En una forma preferente de ejecución de la presente invención, el paso de conformado a presión se lleva a cabo a temperatura elevada. En esta forma de ejecución preferente, éste se denomina también "paso de termoconformado". En este caso, en principio es válido que cuanto más elevada es la temperatura empleada, tanto más reducido es el tiempo de residencia del material soporte que contiene la resina reactiva espumable.

30 El conformado a presión se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 50 a 200°C y/o una presión de 2 a 200 bar. Según sistema empleado, la pieza acabada se puede extraer después de algunos minutos, a modo de ejemplo después de 0,5 a 2 minutos. En caso dado, el paso de conformado a presión se puede llevar a cabo también durante un intervalo de tiempo más largo.

35 En el caso de las piezas moldeadas se trata, por regla general, de piezas de moldeo de cualquier tamaño, extensión y forma, que son obtenibles con moldes, como estrellas, esferas, cubos, paralelepípedos, anillos, cilindros, cilindros huecos, semicoquillas, barras, a modo de ejemplo para encofrados, acolchados, rotores, superficies de apoyo y fuselajes para vehículos aéreos y espaciales, para habitáculos y su equipamiento interno en PKW, LKW, autobuses, y cualquier tipo de automóvil utilitario, preferentemente en piezas moldeadas planas, es decir, aquellas piezas moldeadas en las que la tercera dimensión (grosor) es más reducida que la primera dimensión (longitud) y la segunda dimensión (anchura).

40 La invención se refiere además a paneles que contienen tales piezas moldeadas, así como al empleo de estas piezas moldeadas, o bien de paneles en construcción de automóviles, incluyendo construcción de aviones, construcción de ferrocarriles, o como capa ignífuga, en especial como componentes ligeros.

45 Las propiedades materiales de las piezas moldeadas obtenidas son dependientes del grado de compresión, del material soporte empleado, de la espuma reactiva espumable empleada, así como de la fracción de resina reactiva en el material soporte. En este caso se pueden obtener piezas con un espectro de propiedades casi ilimitado.

Las piezas moldeadas se pueden obtener de manera automatizada, y disponen generalmente de propiedades mecánicas mejoradas. De este modo, las espumas y piezas moldeadas según la invención se distinguen por buena resistencia a la presión y resistencia al desgarramiento progresivo, así como por una conformabilidad elevada y estable. Además, presentan una densidad reducida, así como un bajo peso, y una inflamabilidad reducida, de modo que se

pueden emplear también como capa ignífuga. La ventaja especial de las piezas moldeadas según la invención se basa en que, mediante el procedimiento según la invención, éstas pueden adoptar cualquier forma deseada de manera sencilla, y esta forma es simultáneamente muy resistente.

5 Mediante un paso de conformado a presión, el grosor de la pieza moldeada acabada (por ejemplo plana) es normalmente menor, o como máximo igual que el grosor del material soporte empleado. Tras el conformado a presión, la pieza moldeada tiene preferentemente un grosor de $\leq 80\%$ en comparación con el grosor del material soporte empleado. En una forma de ejecución de la presente invención, el grosor de la pieza de moldeo acabada se puede reducir a un 10 hasta un 50 % del grosor del material soporte empleado.

10 Antes o después del conformado a presión, preferentemente antes, en una forma de ejecución de la presente invención se puede aplicar una capa cubriente sobre al menos un (lado) plano del material soporte que contiene la espuma reactiva espumable. En tanto la capa cubriente se aplique antes del conformado a presión, ésta se aplica sobre uno o varios lados (planos) (superficies) de material soporte (espuma híbrida) que contiene la espuma reactiva. En tanto la capa cubriente se aplica tras el conformado a presión, ésta se aplica sobre un lado (superficie) de pieza moldeada acabada. Preferentemente se aplica respectivamente una capa cubriente sobre ambos lados opuestos (planos) de material soporte que contiene la espuma reactiva espumable. En este caso se puede tratar tanto de materiales iguales, como también de materiales diferentes en cada caso. En caso dado, se pueden aplicar dos o más capas cubrientes sobre al menos uno o dos lados opuestos de la espuma híbrida, o bien de la pieza de moldeo acabada. Una pieza moldeada según la invención, que presenta una capa cubriente sobre al menos un lado (superficie) de material soporte que contiene la resina reactiva espumable, se denomina panel. En tanto se encuentra respectivamente una capa cubriente en dos lados opuestos de material soporte que contiene la resina reactiva espumable, se habla de un panel tipo sándwich.

25 Como capa cubriente son apropiadas en principio todas las capas cubrientes conocidas por el especialista. De modo preferente, la capa cubriente está constituida completamente, o al menos de manera parcial, por metal, en especial aluminio, madera, material aislante, materiales sintéticos, a modo de ejemplo como láminas de material sintético o placas de material sintético, chapas de metal, tejidos de fibras de vidrio, esteras de fibras de vidrio, yeso, o placas de virutas prensadas. En tanto se emplee una capa cubriente de madera, ésta está constituida preferentemente por madera para enchapado, capas cubrientes constituidas por material sintético comprenden también espumas de poliuretano. De modo más preferente, la capa cubriente está constituida por aluminio, chapas metálicas, tejidos de fibras de vidrio, láminas de material sintético, placas de material sintético o madera para enchapado, de modo especialmente preferente aluminio. La capa cubriente es preferentemente una lámina, estera de fibras de vidrio, o ambas.

35 La capa cubriente se aplica preferentemente sobre el material soporte que contiene la resina reactiva espumable, después de laminar la misma. El grosor de capa de la capa cubriente es preferentemente menor que el grosor del material soporte, preferentemente menor al menos en el factor 10. Capas cubrientes apropiadas son, a modo de ejemplo, una lámina de 0,1 mm de grosor constituida por aluminio. En el siguiente paso de conformado a presión, la pieza moldeada que comprende al menos una capa cubriente se comprime a $\leq 80\%$ del grosor de capa de material soporte. La adherencia entre espuma híbrida y capa cubriente resulta normalmente de la resina reactiva espumable que sale de la espuma en la compresión.

40 Otro objeto de la presente invención es un panel que contiene al menos una pieza moldeada según la invención, obtenible mediante un procedimiento según la anterior descripción. En el ámbito de la presente invención, bajo el concepto "panel" se entiende en especial aquellos objetos que presentan una pieza moldeada (núcleo), y sobre esta pieza moldeada se aplica una capa cubriente sobre al menos un lado (plano). Los paneles pueden ser rectos (no curvados), o presentar una curvatura (o en caso dado varias) (acodados). Además, los paneles pueden estar también estructurados. El panel es preferentemente un panel tipo sándwich, en el que se ha aplicado respectivamente una capa cubriente sobre dos lados opuestos (planos) de la pieza moldeada. Ya se indicaron anteriormente capas cubrientes apropiadas. En caso dado, ambas capas cubrientes pueden estar constituidas por diferentes materiales, pero preferentemente están constituidas por los mismos materiales. En especial, ambas capas cubrientes son seleccionadas a partir de aluminio, chapas metálicas, tejidos de fibras de vidrio, esteras de fibras de vidrio, láminas de material sintético, placas de material sintético o madera para enchapado.

50 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de tales paneles, que contienen al menos una pieza moldeada según la invención. El procedimiento para la obtención de paneles corresponde en principio al procedimiento para la obtención de piezas moldeadas según la invención descrito anteriormente.

55 En el conformado y endurecimiento de piezas moldeadas se obtiene no solo una unión no positiva entre capas cubrientes y núcleo de espuma, sino que las capas cubrientes se pueden también conformar junto con el núcleo de espuma.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de piezas de moldeo según la invención (planas) en construcción de automóviles, o también como capa ignífuga. Las piezas moldeadas según la invención se emplean

preferentemente en construcción de automóviles, en especial en PKW, LKW, autobuses, máquinas agrícolas, forestales y de construcción, vehículos aéreos, como aviones y zeppelines, en construcción de aviones y naves espaciales, o vehículos sobre raíles, como ferrocarriles. La ventaja especial en el caso de empleo de las piezas moldeadas según la invención en construcción de automóviles se basa en que se pueden conformar de manera sencilla para dar cualquier forma debido al procedimiento de obtención, en especial debido al paso de termoconformado. Estas formas son a su vez muy resistentes, disponen de propiedades mecánicas extraordinarias, así como una baja inflamabilidad. Otro objeto de la presente invención es el empleo de un panel que contiene una pieza moldeada según la invención en construcción de automóviles, en especial en aviones o ferrocarriles, o como capa ignífuga. Por lo demás, las espumas y piezas moldeadas según la invención se pueden emplear como paneles de insonorización en construcción. Además, las espumas según la invención son apropiadas para la absorción de energía en el sector de envasados.

Ejemplos

Ejemplo 1

Obtención de una espuma modificada con un vellón de fibras de poliéster (PET)

Se disolvieron 75 partes en peso de un condensado previo de melamina/formaldehído desecado por pulverización (proporción molar 1 : 3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadió un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un sulfato de alquilo sódico con 12 a 14 átomos de carbono, un 20 % en peso de pentano, referido respectivamente a la resina.

Un vellón de fibras de poliéster (densidad 800 g/m², 25 % en peso, referido a la resina) se impregnó con la mezcla acuosa de melamina/formaldehído, a continuación se espumó en un molde (para el espumado) constituido por polipropileno mediante irradiación de energía de microondas. Tras el espumado se secó 30 minutos.

Los resultados se reúnen en la tabla 1.

Ejemplo 2

Obtención de un material celular modificado con una espuma de PU reticulada, un 75 % en peso de un condensado previo de melamina/formaldehído desecado por pulverización (proporción molar 1 : 3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadió un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un sulfato de alquilo sódico con 12 a 14 átomos de carbono, un 20 % en peso de pentano, referido respectivamente a la resina.

La mezcla acuosa de resina de melamina/formaldehído se introdujo en un molde (para el espumado) constituido por polipropileno, a continuación se dispuso una espuma de PU de células abiertas (densidad 30 g/l) en la mezcla. Se espuma mediante irradiación de energía de microondas. Tras el espumado se secó 30 minutos.

Los resultados se reúnen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo A

Se disolvieron 75 partes en peso de un condensado previo de melamina/formaldehído desecado por pulverización (proporción molar 1 : 3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadió un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un sulfato de alquilo sódico con 12 a 14 átomos de carbono, un 20 % en peso de pentano, referido respectivamente a la resina. A continuación se agitó, y después se espumó un molde (para el espumado) constituido por polipropileno mediante irradiación de energía de microondas. Tras el espumado se secó 30 minutos.

Los resultados se reúnen en la tabla 1.

40

Tabla 1

	Densidad [g/l]	Valores de presión de émbolo [N/kN]	Resistencia al desgarro progresivo DIN ISO 34-1 : 04-07 Método B [N]
Ejemplo 1	13	66,7	3,48
Ejemplo 2	39	47,2	9,02
Ejemplo comparativo A	8	34,7	2,07

Medida de presión de émbolo

- 5 Para la valoración de la calidad mecánica de espumas de resina de melamina se llevó a cabo una medida de presión de émbolo según la US-A-4 666 948. En este caso se impelió un émbolo cilíndrico con un diámetro de 8 mm y una altura de 10 cm en una muestra cilíndrica con el diámetro de 11 cm y una altura de 5 cm en el sentido de espumado, con un ángulo de 90°C, hasta que se desgarró la muestra. La fuerza de desgarro [N/kN] da información sobre la calidad de la espuma.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Espuma híbrida, que contiene un material soporte y una espuma obtenida a partir de resinas reactivas espumables, accesible introduciéndose la resina reactiva espumable en el material soporte, y espumándose, y en caso dado temperándose a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición del agente de propulsión, caracterizada porque como materiales soporte se emplean resinas de poliuretano, resinas de poliéster, epóxidos, o sus mezclas, o fibras minerales, animales, vegetales y químicas, naturales o sintéticas, así como vellones y materiales tejidos a partir de estas fibras, y porque las resinas reactivas espumables comprenden una resina de melamina/formaldehído.
- 10 2.- Espuma híbrida según la reivindicación 1, caracterizada porque el material soporte está espumado, y se selecciona a partir del grupo constituido por resinas de poliuretano, resinas de poliéster, epóxidos o sus mezclas.
- 3.- Procedimiento para la obtención de espumas híbridas según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la espuma reactiva espumable se introduce en el material soporte, se espuma, y en caso dado se tempera a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición del agente propulsor.
- 15 4.- Empleo de espumas híbridas según una de las reivindicaciones 1 a 2 como acolchado y para la protección frente a calor, frío y sonora.
- 5.- Empleo de espumas híbridas según una de las reivindicaciones 1 a 2 en construcción de automóviles para PKW, LKW, autobuses, máquinas agrícolas y de construcción, vehículos sobre raíles, y en la construcción de vehículos aéreos y espaciales.
- 20 6.- Empleo de espumas híbridas según una de las reivindicaciones 1 a 2 en paneles en la construcción de automóviles para PKW, LKW, autobuses, máquinas agrícolas y de construcción, vehículos sobre raíles, y en la construcción de vehículos aéreos y espaciales.