

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 207**

51 Int. Cl.:

B29C 44/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2008 E 08786431 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2176048**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de un elemento tipo sándwich**

30 Prioridad:

27.07.2007 EP 07113299

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

08.08.2016

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**BLANK, NORMAN;
FINTER, JÜRGEN y
BURCHARDT, BERND**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 579 207 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

Procedimiento para la obtención de un elemento tipo sándwich

Campo técnico

5 La invención parte de un procedimiento para la obtención de elementos tipo sándwich altamente sólidos, que están constituidos por un material espumable, o bien espumado, y al menos una capa cubriente de un material fibroso según el término genérico de la primera reivindicación. La invención parte además de un elemento tipo sándwich según el término genérico de otras reivindicaciones independientes.

Estado de la técnica

10 Los elementos tipo sándwich se emplean desde hace bastante tiempo como componentes ligeros para diversas aplicaciones, y frecuentemente substituyen materiales altamente sólidos, como materiales metálicos y similares, y sobrepasan además su potencial, tanto respecto a la resistencia y rigidez, como también al poder de absorción de energía y la amortiguación. En este caso, las propiedades de tales componentes ligeros se pueden variar y adaptar a los requisitos a través de diversos parámetros, como por ejemplo la selección de material de las capas cubrientes y de material central, la posición de la capa o el orden de capas. Actualmente, la obtención
15 de elementos tipo sándwich se efectúa en su mayor parte mediante pegado de las capas constituidas por núcleo y material fibroso, que se obtienen por separado.

El inconveniente de este procedimiento de obtención y de los elementos tipo sándwich resultantes consiste en que el área adhesiva entre el material central y el material fibroso representa un punto débil que influye negativamente sobre las propiedades del elemento tipo sándwich.

20 Otro inconveniente de este procedimiento de obtención se refiere en especial a la obtención de elementos tipo sándwich con estructura tridimensional, que se emplean en el sector de alto rendimiento. Los procedimientos establecidos para la obtención de elementos tipo sándwich, como por ejemplo el procedimiento de extrusión (también llamado procedimiento de pultrusión), o el procedimiento de arrollado, son apropiados solo para componentes de geometría sencilla. Los procedimientos para la obtención de elementos tipo sándwich grandes,
25 tridimensionales, como se emplean, a modo de ejemplo, en aeronáutica, requieren un trabajo manual intensivo, y por lo tanto son muy costosos. El motivo consiste en que también en este caso se debe obtener y moldear en primer lugar el material central, sobre el cual se debe pegar entonces el material fibroso.

30 Un procedimiento conocido para la obtención de elementos tipo sándwich tridimensionales parte de un denominado "Sheet Molding Compound". En este caso, todos los componentes para la obtención de un material compuesto fibroso se presentan como masa de prensado pastosa, que se lleva entonces a la forma deseada en un procedimiento de extrusión. La ventaja de tal procedimiento consiste en que la fibras, por así decirlo, están contenidas en el material central, y no se debe pegar ninguna capa de material fibroso sobre un material central. No obstante, el inconveniente de tal procedimiento consiste en que la orientación correspondiente a la carga de las fibras en el componente es controlable solo con dificultad, y por consiguiente se reducen las propiedades
35 mecánicas del componente.

Descripción de la invención

40 La invención toma como base la tarea de poner a disposición un procedimiento para la obtención de elementos tipo sándwich altamente sólidos, cuyas capas cubrientes constituidas por materiales fibrosos presentan una adherencia sobre el material central mejorada frente al estado de la técnica, y por consiguiente propiedades mecánicas mejoradas.

Según la invención, esto se consigue mediante las características de la primera reivindicación.

Por consiguiente, el núcleo de la invención es un procedimiento para la obtención de elementos tipo sándwich altamente sólidos que comprende los pasos según la reivindicación 1.

45 Las ventajas de la invención consisten, entre otras cosas, en que las capas cubrientes del material fibroso en elementos tipo sándwich, que se han obtenido conforme al procedimiento según la invención, presentan una adherencia claramente mejor sobre el material central, y de este modo muestran mejores propiedades mecánicas. Además, una ventaja de la invención consiste en que, mediante la configuración de la herramienta se puede obtener de manera sencilla cualquier elemento tipo sándwich tridimensional y altamente sólido.

Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Son objeto de las

reivindicaciones dependientes formas especialmente preferentes de ejecución de la invención.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se explican más detalladamente ejemplos de ejecución de la invención por medio de los dibujos. Los mismos elementos están provistos de los mismos signos de referencia en las diferentes figuras.

5 Muestran:

la figura 1 una representación esquemática de un elemento tipo sándwich;

la figura 2 una representación esquemática de un elemento tipo sándwich con estructura tridimensional;

la figura 3 una representación esquemática de un elemento tipo sándwich con un elemento de refuerzo;

10 la figura 4 una representación esquemática de un procedimiento de obtención según la invención para la obtención de elementos tipo sándwich.

Se muestran elementos esenciales solo para la comprensión inmediata de la invención.

Vía para la realización de la invención

15 El concepto "elemento tipo sándwich" en el presente documento representa un elemento que está constituido por al menos una, pero preferentemente dos capas cubrientes delgadas de un material rígido, preferentemente un material compuesto fibroso, que se ha colocado en un material central grueso en comparación con la capa cubriente. Los elementos tipo sándwich pueden presentar cualquier forma y cualquier función. El material central puede ser, a modo de ejemplo, un material sintético espumado o una madera ligera. Frecuentemente se emplean también estructuras alveolares, más conocidas como "Honeycomb Composites" constituidas por materiales sintéticos o metales ligeros, como material central.

20 Los nombres de sustancias que comienzan con "poli", como por ejemplo poliisocianato, poliuretano, poliéster o polioliol, designan en el presente documento sustancias que contienen formalmente por molécula dos o más de los grupos funcionales presentes en su nombre.

25 El concepto "polímero" en el presente documento comprende por una parte un colectivo de macromoléculas homogéneas desde el punto de vista químico, pero diferentes respecto a grado de polimerización, peso molecular y longitud de cadenas, que se obtuvo mediante una poli-reacción (polimerización, poliadición, policondensación). Por otra parte, el concepto comprende también derivados de tal colectivo de macromoléculas de poli-reacciones, es decir, compuestos que se obtuvieron mediante reacciones, como por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas, y que pueden ser homogéneas desde el punto de vista químico o inhomogéneas desde el punto de vista químico. Además, el concepto también comprende los denominados prepolímeros, es decir, aductos previos oligómeros reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la degradación de macromoléculas. El concepto "polímero de poliuretano" comprende todos los polímeros que se obtienen según el denominado procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto incluye también aquellos polímeros que están casi o completamente exentos de grupos uretano. Son ejemplos de polímeros de poliuretano poliuretanos de poliéter, poliuretanos de poliéster, poliureas de poliéter, poliureas, poliureas de poliéster, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

35 En las figuras 1 y 2 se representan esquemáticamente elementos tipo sándwich 1, que están constituidos por una (figura 1), o bien dos (figura 2) capas cubrientes de un material fibroso 2, y una capa de un material espumado 3 en el centro. Tal elemento tipo sándwich se obtiene en un primer procedimiento al introducirse el material espumado como material espumable, y junto con el material fibroso, en una herramienta, que presenta la forma negativa del elemento tipo sándwich deseado, y al espumarse y endurecerse éstos en la misma. El material fibroso está provisto de una composición adhesiva termoendurecible, que se endurece en la herramienta y, además de propiedades mecánicas mejoradas, conduce también a una mejora de la adherencia del material fibroso al material espumado.

45 Otro procedimiento que es apropiado para obtener tal elemento tipo sándwich consiste en que las capas de material espumable y el material fibroso, en caso dado impregnado con composición adhesiva que se endurece, están apilados en una herramienta ya antes de la inserción, y entonces se llevan a la forma deseada en un procedimiento de embutición profunda en una herramienta, y se espuman y endurecen en la misma.

Del mismo modo es apropiado un procedimiento para la obtención de tales elementos tipo sándwich, que no es

parte de la invención, en el que el material fibroso, sin estar provisto de una composición adhesiva que se endurece, se coloca en la parte inferior de la herramienta. La capa de un material espumable, que se coloca sobre el material fibroso, rodea las fibras en el espumado y encierra las mismas, mediante lo cual se produce un elemento tipo sándwich, en el cual el material central en su superficie adopta también la función de la composición adhesiva que se endurece. En la figura 3 se representa esquemáticamente un elemento tipo sándwich según la invención, que presenta un elemento de refuerzo adicional 8 en el material central. Este material de refuerzo está constituido especialmente por un material estable a temperatura, preferentemente por un material sintético o por un metal, preferentemente por un metal ligero, y presenta una forma con cavidades o espacios vacíos accesibles, como por ejemplo una estructura reticulada o alveolar ("honeycomb"). Tales elementos tipo sándwich se obtienen al colocarse un elemento de refuerzo sobre el material fibroso tras la inserción del material fibroso en la parte inferior de la herramienta. A continuación se cubre con el material espumable, debiéndose procurar que el material espumable penetre en las cavidades o espacios vacíos del elemento de refuerzo, ya en estado no espumado, o esté dispuesto, en caso dado, de modo que las cavidades o espacios vacíos se rellenen de espuma mediante el proceso de espumado. A través de este procedimiento se puede aumentar adicionalmente la rigidez del elemento tipo sándwich.

El proceso de espumado del material espumable y el endurecimiento de la composición adhesiva que se endurece se pueden efectuar bajo presión. Esto se puede realizar, a modo de ejemplo, al presentar la herramienta en la que se obtiene el elemento tipo sándwich un cierre hermético al aire, y al desarrollarse una presión en el espacio interior de la herramienta mediante la dilatación del material espumable. Adicionalmente, o como alternativa a tal efecto, la presión se puede desarrollar también al presionarse la parte superior de la herramienta como sello en la parte inferior de la herramienta, y al prensarse el material espumable y el material fibroso. Mediante el espumado y el endurecimiento en una herramienta cerrada, hermética, las capas cubrientes de material sintético se prensan con fuerza elevada en la pared de la herramienta, lo que conduce a que el elemento tipo sándwich adquiera una estructura especialmente compacta y rígida. En tales procedimientos de obtención es igualmente ventajoso que las fibras en el elemento sándwich se pueden orientar de manera muy precisa y en dirección a la carga. De este modo, los elementos tipo sándwich según la invención adquieren propiedades mecánicas óptimas.

En este caso, en principio se puede emplear como material espumable 3 cualquier material que se pueda espumar de manera controlada. El material espumable presenta preferentemente propiedades de refuerzo, pero éste no debe ser el caso forzosamente. Típicamente, el material espumable se espuma por vía térmica, mediante humedad o mediante radiación electromagnética.

Tal material espumable presenta típicamente un agente propulsor químico o físico. Los agentes propulsores químicos son compuestos orgánicos o inorgánicos, que se descomponen bajo la influencia de temperatura, humedad, o radiación electromagnética, siendo al menos uno de los productos de descomposición un gas. Como agentes propulsores físicos se pueden emplear, a modo de ejemplo, compuestos que se transforman en el estado de agregación gaseoso con aumento de la temperatura. De este modo, agentes propulsores tanto químicos, como también físicos, son aptos para generar estructuras espumadas en polímeros.

El material espumable se espuma preferentemente por vía térmica, empleándose agentes propulsores químicos. Como agentes propulsores químicos son apropiados, a modo de ejemplo, azodicarbonamidas, sulfhidrazidas, hidrogenocarbonatos o carbonatos.

Agentes propulsores apropiados se pueden adquirir también comercialmente bajo los nombres comerciales Expancel[®] de la firma Akzo Nobel, Holanda, o bajo el nombre comercial Celogen[®] de la firma Chemtura Corp., USA. El calor necesario para el espumado se puede introducir mediante fuentes de calor externas o internas, como una reacción química exotérmica. El material espumable es espumable preferentemente a una temperatura de $\leq 160^{\circ}\text{C}$, en especial de 80°C a 150°C , preferentemente de 90°C a 140°C .

Como materiales espumables son apropiados, a modo de ejemplo, sistemas de resina epoxídica de un componente, no fluidos a temperatura ambiente, que presentan en especial una tenacidad al impacto elevada y contienen agentes tixotrópicos, como Aerosil o nanoarcillas. A modo de ejemplo, tales sistemas de resina epoxídica presentan un 20 a un 50 % en peso de una resina líquida epoxídica, un 0 a un 30 % en peso de una resina sólida epoxídica, un 5 a un 30 % en peso de modificadores de tenacidad, un 1 a un 5 % en peso de agentes propulsores físicos o químicos, un 10 a un 40 % en peso de cargas, un 1 a un 10 % en peso de agentes tixotrópicos, y un 2 a un 10 % en peso de endurecedores activables por calor. Además de resinas sólidas epoxídicas, también son apropiados poliepóxidos cristalinos, como triglicidilisocianuratos, tereftalato de diglicidilo, mezclas de tereftalato de diglicidilo con trimelitato de triglicidilo, diglicidiléteres de hidroquinona, así como aductos de diglicidiléter de trimetilolpropano con diisocianatos, como diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI) o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI). Como modificadores de la tenacidad son apropiados cauchos fluidos reactivos a base de caucho de nitrilo, o derivados de polieterol-poliuretanos, polímeros núcleo-cubierta, y sistemas similares conocidos por el especialista.

5 Materiales espumables igualmente apropiados son composiciones de poliuretano de un componente que contiene agentes propulsores, constituidas por poliésteres cristalinos que presentan grupos OH, en mezcla con otros polioles, preferentemente polieterpolioles, y poliisocianatos, con grupos isocianato bloqueados. El punto de fusión del poliéster cristalino debía ser $\geq 50^{\circ}\text{C}$. Los grupos isocianato del poliisocianato pueden estar bloqueados, a modo de ejemplo, con nucleófilos, como caprolactama, fenoles o benzoxazonas. Además son apropiados poliisocianatos bloqueados, como se emplean, a modo de ejemplo, en la tecnología de esmaltes pulverulentos, y son adquiribles comercialmente, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Vestagon® BF 1350 y Vestagon® BF 1540, de Degussa GmbH, Alemania. Como isocianatos son igualmente apropiados los denominados poliisocianatos encapsulados o desactivados superficialmente, que son conocidos por el especialista y se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 204 970.

Además son apropiados como materiales espumables composiciones de epóxido/poliuretano de dos componentes que contienen agentes propulsores, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento WO 2005/080524 A1, cuya manifestación está incluida con ello.

15 Materiales espumables igualmente apropiados se distribuyen, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales SikaBaffle® 240, SikaBaffle® 250 o SikaBaffle® 255 de Sika Corp., USA, y se describen en las patentes US 5,266,133 y US 5,373,027, cuya manifestación está incluida con ello. Como materiales espumables con propiedades de refuerzo son apropiados, a modo de ejemplo, aquellos que se distribuyen bajo el nombre comercial SikaReinforcer® 941 de Sika Corp., USA. Estos se describen en el documento US 6,387,470, cuya manifestación está incluida con ello.

20 Para el refuerzo adicional del elemento tipo sándwich, el material espumable puede contener adicionalmente fibras sueltas de material fibroso.

25 Como materiales fibrosos son apropiados aquellos constituidos por fibras altamente sólidas, como por ejemplo fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras metálicas, en especial fibras de acero, fibras polímeras, en especial fibras de aramida, y fibras cerámicas, en especial fibras de vidrio y fibras de carbono. En este caso, en el material fibroso las fibras se pueden presentar unidireccionalmente, o como tejido o género de punto por trama o como tejido multiaxial. En el caso de disposición unidireccional, todas las fibras o los haces de fibras del material fibroso están orientados en la misma dirección, es decir, en paralelo. En el tejido, las fibras o los haces de fibras están dispuestos casi siempre como género rectangular. En el género de punto por trama, las fibras de misma dirección están enlazadas entre sí para dar mallas, y en un tejido multiaxial, las fibras o los haces de fibras se encuentran en paralelo entre sí, y apilados en capas de diferente orientación de fibra.

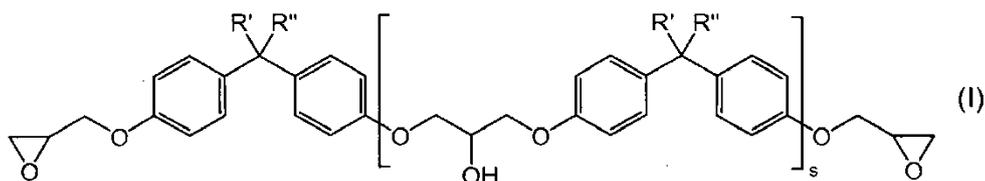
El material fibroso está provisto de una composición de pegamento termoendurecible.

Como composiciones termoendurecibles se pueden aplicar diversos sistemas que se pueden endurecer de manera controlada. Esto se efectúa por vía térmica, mediante humedad, radiación electromagnética, o radiación de partículas.

35 Como composiciones termoendurecibles son apropiadas composiciones termoendurecibles que se endurecen a una temperatura de $\geq 140^{\circ}\text{C}$, en especial de 150°C a 220°C , preferentemente de 160°C a 200°C .

40 De modo generalmente preferente, la composición termoendurecible es una composición de resina epoxídica de un componente, termoendurecible, que comprende al menos una resina epoxídica A y al menos un endurecedor B, que se activa mediante temperatura elevada. La resina epoxídica A, que presenta en promedio más de un grupo epóxido por molécula, es preferentemente una resina líquida epoxídica o una resina sólida epoxídica. El concepto „resina sólida epoxídica“ es conocido de manera óptima por el especialista en epóxidos, y se emplea en contrapartida a „resina líquida epoxídica“. La temperatura de transición vítrea de resinas sólidas se sitúa por encima de temperatura ambiente, es decir, éstas se pueden desmenuzar a temperatura ambiente para dar polvos susceptibles de esparcido.

45 Resinas sólidas epoxídicas preferentes presentan la fórmula (I)



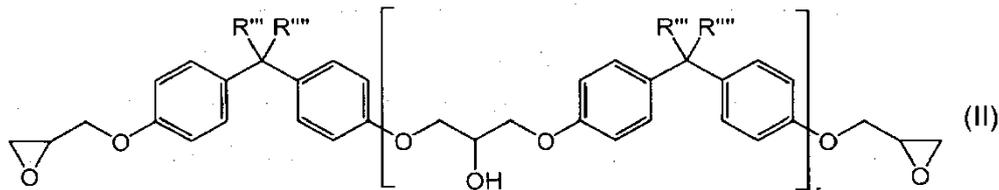
En este caso, los sustituyentes R' y R'', independientemente entre sí, representan H o CH₃. Además, el índice s

representa un valor de $\geq 1,5$, en especial de 2 a 12.

Tales resinas sólidas epoxídicas se pueden adquirir comercialmente, a modo de ejemplo, de The Dow Chemical Company, USA, de Huntsman International LLC, USA, o de Hexion Specialty Chemicals Inc, USA.

5 Los compuestos de la fórmula (I) con un índice s entre 1 y 1,5 se denominan resinas epoxídicas semisólidas por el especialista. Para la presente invención, éstos se consideran igualmente resinas sólidas. No obstante, son preferentes resinas sólidas epoxídicas en sentido estricto, es decir, en las que el índice s tiene un valor de $\geq 1,5$.

Resinas líquidas epoxídicas preferentes presentan la fórmula (II)



10 En este caso, los sustituyentes R''' y R'''' , independientemente entre sí, representan H o CH_3 . Además, el índice r representa un valor de 0 a 1. Preferentemente, r representa un valor de $\leq 0,2$. Por consiguiente, se trata preferentemente de diglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA), de bisfenol-F, así como de bisfenol-A/F. La denominación „A/F“ remite en este caso a una mezcla de acetona con formaldehído, que se emplea como educto en su obtención. Tales resinas líquidas se pueden adquirir comercialmente, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 de la firma Huntsman International LLC, USA, o D.E.R.® 331 o D.E.R.® 330 de la firma The Dow Chemical Company, USA, o bajo el nombre comercial Epikote® 828 o Epikote® 862 de la firma Hexion Specialty Chemicals Inc, USA.

Preferentemente, la resina epoxídica A representa una resina líquida epoxídica de la fórmula (II). En una forma de ejecución generalmente preferente, la composición de resina epoxídica termoendurecible contiene tanto al menos una resina líquida epoxídica de la fórmula (II), como también al menos una resina sólida epoxídica de la fórmula (I).

20 La fracción de resina epoxídica A asciende preferentemente a un 2 hasta un 80 % en peso, en especial un 5 a un 70 % en peso, preferentemente un 7 a un 60 % en peso, referido al peso total de la composición adhesiva endurecible.

25 El endurecedor B para resinas epoxídicas se activa mediante temperatura elevada. En este caso se trata preferentemente de un endurecedor que es seleccionado a partir del grupo constituido por diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y sus derivados. Además son posibles endurecedores de acción aceleradora, como ureas sustituidas, como por ejemplo 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clorotolurón), o fenil-dimetilureas, en especial p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurón). Además se pueden emplear compuestos de la clase de imidazoles y complejos amínicos. En el caso del endurecedor B se trata preferentemente de un endurecedor que es seleccionado a partir del grupo constituido por diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y sus derivados, ureas sustituidas, en especial 3-cloro-4-metilfenilurea (clorotolurón), o fenil-dimetilureas, en especial p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurón), así como imidazoles y complejos amínicos.

Como endurecedor B es especialmente preferente diciandiamida.

35 La fracción de endurecedor B asciende preferentemente a un 0,05 hasta un 8 % en peso, en especial un 0,1 a un 6 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 5 % en peso, referido al peso total de composición adhesiva endurecible. El concepto „endurecedor“ en el presente documento incluye también catalizadores y compuestos de acción catalítica de modo concomitante. En este caso, para el especialista es evidente que, en el caso de empleo de un catalizador o de un compuesto de acción catalítica como endurecedor B, la fracción de endurecedor B en la espuma total se sitúa en la zona inferior del intervalo de valores indicado.

40 De modo igualmente apropiado, la composición adhesiva endurecible es una composición de poliuretano de un componente, termoendurecible, que está constituida por poliololes y poliisocianatos polímeros.

45 Poliisocianatos apropiados son en especial di- y triisocianatos. Diisocianatos apropiados son diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o arilalifáticos, en especial productos comerciales, como diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de tolidina (TODI), diisocianato de isoforona (IPDI); diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), 2,5- o 2,6-bis-(isocianatometil)-biciclo[2,2,1]heptano,

diisocianato de 1,5-naftalina (NDI), diisocianato de dicitlohexilmetilo (H₁₂MDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de m-tetrametilxilileno (TMXDI), etc, así como sus dímeros. Son preferentes HDI, IPDI, MDI o TDI. Triisocianatos apropiados son trímeros o biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o arilalifáticos, en especial los isocianuratos y biurets de diisocianatos descritos en el anterior párrafo. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas apropiadas de di- o triisocianatos.

Como polioles son apropiados, a modo de ejemplo, los siguientes polioles comerciales o cualquier mezcla de los mismos:

- Polioxialquilenpolioles, también llamados polieterpolioles, que son el producto de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos, en caso dado polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o tres átomos de H activos, como por ejemplo agua o compuestos con dos o tres grupos OH. Los polioxialquilenpolioles pueden presentar diversos grados de insaturación (medidos según ASTM D-2849-69 e indicados en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioli (mEq/g)). Aquellos con un grado de insaturación reducido se obtienen, a modo de ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), aquellos con un grado de insaturación más elevado se obtienen, a modo de ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, como NaOH, KOH, CsOH, o alcoholatos alcalinos. En especial son apropiados polioxialquilenpolioles o polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, así como polioxietilendiolos, polioxietilendiolos, polioxipropilendiolos y polioxipropilendiolos con un peso molecular de 400 a 8000 g/mol, En el presente documento, se entiende siempre por „peso molecular“ el peso molecular medio Mn. Del mismo modo son especialmente apropiados los denominados polioxipropilendiolos terminados en óxido de etileno („EO-endcapped“, bloqueados con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropilendiolos polioxietilendiolos especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, al alcoholarse adicionalmente polioxipropilendiolos puros, en especial polioxipropilendiolos y – trioles, una vez concluida la reacción de propoxilación con óxido de etileno, y al presentar éstos grupos hidroxilo primarios.
- Polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-metacrilato de metilo.
- Poliesterpolioles, también llamado oligoesteres, obtenidos, a modo de ejemplo, a partir de alcoholes di- a trivalentes, como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes citados anteriormente con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas, como por ejemplo ε-caprolactona.
- Polioles de policarbonato, como son accesibles, a modo de ejemplo, mediante reacción de los alcoholes citados anteriormente – empleados para la síntesis de poliesterpolioles – con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno.
- Polioles de poliacrilato y polimetacrilato.
- Polioles de polihidrocarburo, también llamados oligohidrocarbonoles, como por ejemplo copolímeros de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales, como se obtienen, a modo de ejemplo, de la firma Kraton Polymeres, o copolímeros polihidroxifuncionales de dienos, como 1,3-butadieno o mezclas diénicas de monómeros vinílicos, como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadienpolioles polihidroxifuncionales, como por ejemplo aquellos que se obtienen mediante copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico, y también pueden estar hidrogenados.
- Copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales, como se pueden obtener, a modo de ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (adquiribles comercialmente bajo el nombre Hycar® CTBN de Emerald Performance Materials, LLC, USA).

Estos polioles citados presentan preferentemente un peso molecular medio de 250 a 30000 g/mol, en especial de 1000 a 3000 g/mol, y presentan preferentemente una funcionalidad de OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

Son ventajosos los polímeros de polioles difuncionales o de funcionalidad más elevada con pesos equivalentes de OH de 300 a 6000 g/equivalente de OH, en especial de 600 a 4000 g/equivalente de OH, preferentemente 700 a 2200 g/equivalente de OH. Además son ventajosos los polioles seleccionados a partir del grupo constituido por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros en bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicoles, polibutadienos terminados en hidroxilo, polibutilenglicoles, polibutadienos terminados en hidroxilo, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en hidroxilo, cauchos sintéticos terminados en hidroxilo, sus productos de hidrogenación, y mezclas de estos polioles citados. Adicionalmente a estos polioles citados se pueden emplear de modo concomitante alcoholes di- o polivalentes de bajo peso molecular, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-

trimetiloetano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, pentaeritrita, alcoholes sacáricos y otros alcoholes de valencia elevada, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes citados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes citados anteriormente en la obtención del polímero de poliuretano.

La composición de poliuretano contiene además al menos un endurecedor B', que contiene grupos reactivos frente a isocianatos y se presenta en forma bloqueada. El bloqueo puede ser en este caso de naturaleza química o física. Son ejemplos de endurecedores bloqueados químicamente apropiados poliaminas unidas a metales a través de un enlace complejo, en especial compuestos complejos de metilendianilina (MDA) y cloruro sódico. Tales compuestos complejos se describen habitualmente con la fórmula empírica (MDA)₃.NaCl. Un tipo apropiado se puede adquirir como dispersión en ftalato de dietilhexilo bajo el nombre comercial Caytur® 21 de Chemtura Corp., USA. El compolejo se descompone en el calentamiento a 80 hasta 160°C con velocidad creciente a temperatura elevada, mediante lo cual se libera metilendianilina como endurecedor activo. Son ejemplos de endurecedores bloqueados físicamente endurecedores microencapsulados. Para empleo como endurecedor en forma microencapsulada son apropiados en especial alcoholes di- o polivalentes, como 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetiloetano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, pentaeritrita, alcoholes sacáricos, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes citados anteriormente; poliesterpolioles de cadena corta, como tereftalato de bisglicol; aminoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, como etanolamina, propanolamina, butanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, trietanolamina; hidrazidas de ácidos dicarboxílicos; poliaminas alifáticas, como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- y 1,4-butanodiamina, 1,3- y 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y mezclas de las mismas, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, metil-bis-(3-aminopropil)amina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-diaminopentano (DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilendiamina, diaminas de ácido graso dímero; poliaminas cicloalifáticas, como 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetil-ciclohexil)metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 1-ciclohexil-amino-3-aminopropano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA, obtenido por Mitsui Chemicals, Japón), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3- y 1,4-xililendiamina; poliaminas alifáticas que contienen grupos éter, como bis-(2-aminoetil)-éter, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, y oligómeros superiores de las mismas, polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino teóricamente, adquiribles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® (obtenidas por Huntsman International LLC, USA); poliaminas aromáticas, como metilendianilina, diaminodifeniléter, diaminodifenilsulfona, las fenilendiaminas isómeras, aminodifenilamina. Son preferentes las poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas citadas. El microencapsulado de estos endurecedores se puede llevar a cabo según uno de los procedimientos de uso común, a modo de ejemplo por medio de secado por pulverizado, polimerización interfacial, coacervación, procedimientos de inmersión o centrifugado, procedimientos de lecho fluidizado, encapsulado en vacío, microencapsulado electrostático. Las microcápsulas obtenidas de este modo tienen un tamaño de partícula de 0,1 a 100 µm, preferentemente 0,3 a 50 µm. El tamaño de las microcápsulas se debe dimensionar de modo que se abran efectivamente en el calentamiento por una parte, y se adquiera por otra parte una homogeneidad óptima, y con ello una resistencia cohesiva de la espuma tras el endurecimiento. Además no deben ejercer una influencia negativa sobre las propiedades de adhesión de la espuma. Como material para las envolturas de cápsula entran en consideración polímeros que son solubles en el endurecedor a encapsular, y presentan un punto de fusión de 40 a 200°C. Son ejemplos de polímeros apropiados ceras de hidrocarburo, ceras de polietileno, ésteres ceráceos, poliésteres, poliamidas, poliacrilatos, polimetacrilatos, o mezclas de varios polímeros de tal naturaleza.

De las composiciones de poliuretano termoendurecibles, debido a la mayor estabilidad al almacenaje, son apropiadas también aquellas que están constituidas por polioles polímeros, como se describieron anteriormente, e isocianatos encapsulados o desactivados superficialmente. Poliisocianatos encapsulados o desactivados superficialmente son conocidos por el especialista y se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 204 970 o en el documento EP 0 922 720 A1, cuya manifestación está incluida con ello. En este caso son apropiados como isocianatos los descritos anteriormente.

Además, la composición adhesiva endurecible puede ser una composición de acrilato de un componente, termoendurecible. Esta comprende preferentemente al menos un monómero que contiene grupos acrílico o metacrílico di- o polivalentes, así como al menos un monómero que contiene grupos acrílico o metacrílico monofuncional. Son ejemplos de monómeros apropiados que contienen grupos acrílico o metacrílico di- o polivalentes acrilatos y metacrilatos de polieterpoliuretanos y poliesterpoliuretanos alifáticos, poliéteres, poliésteres, novolacas, alcoholes di- y polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, glicoles y fenoles. Son ejemplos de monómeros monofuncionales que contienen grupos acrílico o metacrílico acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de hexilo, acrilato y metacrilato de docecil, acrilato y metacrilato de tetrahidrofurfurilo, así

como acrilatos y metacrilatos que contienen grupos hidroxilo, como acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato y metacrilato de 2-hidroxipropilo. La composición de acrilato contiene como endurecedor B⁴ un iniciador térmico en forma bloqueada, que desencadena la polimerización de monómeros de acrilato o metacrilato. Son ejemplos de iniciadores térmicos apropiados azobisisobutironitrilo (AIBN); peróxidos de diacilo, como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo y peróxido de decanoilo; peroxidicarbonato, como peroxidicarbonato de dipropilo; peroxioxalatos, como peroxioxalato de di-terc-butilo; hiponitritos, como di-terc-butilhiponitrilo. Son preferentes AIBN y peróxido de benzoilo. El iniciador térmico bloqueado, en especial AIBN y peróxido de benzoilo, se presenta preferentemente en forma microencapsulada. La obtención de peróxidos orgánicos microencapsulados se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 730 493 B1.

La composición adhesiva endurecible se endurece preferentemente a una temperatura de $\geq 140^{\circ}\text{C}$, en especial de 150°C a 220°C , preferentemente de 160°C a 200°C . Es decir, a esta temperatura se activa el endurecedor B, el endurecedor B', o bien el endurecedor B⁴, o para el caso de empleo de isocianatos o endurecedores encapsulados, se libera el componente encapsulado a esta temperatura.

Un punto esencial de la presente invención es que el espumado del material espumable se puede realizar antes del endurecimiento de la composición adhesiva. El motivo consiste en que el endurecimiento de la composición adhesiva se debe efectuar solo si el espumado del material espumable ha tenido lugar en su mayor parte, y las capas cubrientes de material fibroso se han prensado en la pared de la herramienta. Por otra parte, la composición adhesiva se endurece antes de que haber alcanzado el lugar previsto mediante el espumado. Para la forma preferente de ejecución de la invención, en la que el material espumable se ha espumado por vía térmica y la composición adhesiva endurecible es termoendurecible, esto significa que la temperatura de endurecimiento de la composición adhesiva se debe situar por encima de la temperatura de espumado del material espumable.

En la figura 4 se representa esquemáticamente un procedimiento según la invención para la obtención de elementos tipo sándwich, como se describen anteriormente. En este caso, en un primer paso i) se coloca una capa de material fibroso, que está provisto de una composición adhesiva termoendurecible, en la cavidad de una parte inferior de la herramienta 4. En este caso se debe procurar que las fibras del material fibroso estén orientadas conforme a la carga, correspondientemente a las trayectorias de tensión principal en el componente ligero. Esta capa de material fibroso 2 se cubre con una capa de material espumable 6 en un paso ii). En este caso, el material espumable se puede introducir en la parte inferior de la herramienta 4 como granulado, como grava, como polvo, como cuerpos estratificados, como pasta o como líquido altamente viscoso. Sobre la capa de material espumable 6 se coloca una segunda capa de un material fibroso 2, que está provista de una composición adhesiva termoendurecible, y la herramienta se cierra con la parte superior de la herramienta 5 en un paso iii). A continuación se calienta la herramienta. Esto se efectúa preferentemente mediante elementos de calefacción 7, que están dispuestos en la herramienta, pero también se puede realizar, a modo de ejemplo, mediante la ventilación del espacio interno de la herramienta con un gas calentado, en especial aire, o mediante inducción. Mediante la acción de la temperatura, el material espumable se espuma en un paso iv), y presiona las capas cubrientes del material fibroso en las paredes internas de la herramienta, mediante lo cual el elemento tipo sándwich adopta la forma prevista. Mediante acción adicional de la temperatura, el elemento tipo sándwich se endurece en un paso v). La ventaja de este procedimiento de obtención consiste en especial en que el material espumable se une con la composición adhesiva endurecible, y con ello el material fibroso se adhiere sólidamente al material central. En último lugar, en un paso vi) se abre la herramienta, y el elemento tipo sándwich se expulsa de la herramienta.

En un procedimiento preferente, el paso iv) comprende el aumento de temperatura, en especial a una temperatura de 80 a 150°C , preferentemente de 90 a 140°C , y el paso v) comprende el aumento adicional de la temperatura, en especial a una temperatura de 120 a 180°C , preferentemente de 130 a 170°C . En el caso de tal procedimiento preferente, al paso vi) sigue un paso de enfriamiento de la herramienta a temperatura ambiente. Si el material fibroso está provisto de una composición adhesiva termoendurecible, el paso v) de endurecimiento del elemento tipo sándwich en el interior de la herramienta comprende en especial el aumento de temperatura a la temperatura de endurecimiento de la composición adhesiva termoendurecible. Esta es preferentemente una temperatura de $\geq 140^{\circ}\text{C}$, en especial de 150°C a 220°C , preferentemente de 160°C a 200°C .

La herramienta en tal procedimiento está provista preferentemente de revestimiento o un agente separador, que impide que las capas cubrientes de material fibroso, que está provisto de una composición adhesiva termoendurecible, se adhieran a la herramienta. Tales revestimientos son, a modo de ejemplo, láminas de polietileno, polipropileno, politetrafluoretileno y similares. Como agentes separadores se emplean, a modo de ejemplo, sprays de teflón, sprays de silicona y similares.

La invención comprende además un elemento tipo sándwich, que se obtiene según un procedimiento descrito anteriormente.

La invención comprende además el empleo de un elemento tipo sándwich, que se obtiene según un procedimiento descrito anteriormente como componente ligero estructural. Son preferentes tales elementos ligeros estructurales

para la construcción de medios de transporte, medios de movimiento progresivo y de aparatos deportivos, o piezas de los mismos, en especial de vehículos acuáticos y terrestres, o de vehículos aéreos, preferentemente de automóviles, camiones, ferrocarriles, botes, embarcaciones, helicópteros y aviones, de modo generalmente preferente de aparatos para deportes de invierno, en especial para el bob-sleigh.

5 Lista de signos de referencia

- | | | |
|----|---|------------------------------------|
| | 1 | Elemento tipo sándwich |
| | 2 | Material fibroso |
| | 3 | Material central/material espumado |
| | 4 | Parte inferior de la herramienta |
| 10 | 5 | Parte superior de la herramienta |
| | 6 | Material espumable |
| | 7 | Elementos de calefacción |
| | 8 | Elemento de refuerzo |

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un elemento tipo sándwich que comprende los pasos
- i) inserción de una capa de un material fibroso (2), que está provista de una composición adhesiva termoendurecible, en la cavidad de una parte inferior de herramienta (4) como primer paso;
 - 5 ii) cubierta de la capa de material fibroso con una capa de un material espumable (6) y colocación de una segunda capa de un material fibroso (2), que está provista de una composición adhesiva termoendurecible, sobre la capa de material espumable;
 - iii) cierre de la herramienta con la parte superior de la herramienta (5), y a continuación;
 - iv) calentamiento de la herramienta, espumándose el material espumable mediante la acción de la temperatura;
 - 10 v) endurecimiento del elemento tipo sándwich en el interior de la herramienta mediante acción adicional de la temperatura;
 - vi) apertura de la herramienta y expulsión del elemento tipo sándwich.
- 2.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se apila un número arbitrario de capas de un material fibroso y un número arbitrario de capas de un material espumable en una parte inferior de la herramienta.
- 15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material espumable se introduce en la parte inferior de la herramienta como granulado, como grava, como polvo, como cuerpos estratificados, como pasta o como líquido altamente viscoso.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso iv) comprende el aumento de la temperatura de la herramienta, en especial a una temperatura de 80 a 150°C, preferentemente de 90 a 140°C; el paso v) comprende el aumento adicional de la temperatura de la herramienta, en especial a una temperatura de 120 a 180°C, preferentemente de 130 a 170°C; siguiendo al paso v) un paso de enfriamiento de la herramienta a temperatura ambiente.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material espumable se espuma por vía térmica, a una temperatura de $\leq 160^{\circ}\text{C}$, en especial de 80°C a 150°C, preferentemente de 90°C a 140°C.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el proceso de espumado del material espumable y el endurecimiento de la composición adhesiva endurecible se efectúan bajo presión.
- 30 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la herramienta en la que se obtiene el elemento tipo sándwich presenta cierre hermético.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la composición adhesiva termoendurecible se endurece a una temperatura de $\geq 140^{\circ}\text{C}$, en especial de 150°C a 220°C, preferentemente de 160°C a 200°C.
- 35 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la composición adhesiva termoendurecible es una composición de resina epoxídica de un componente.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material fibroso es seleccionado a partir del grupo constituido por fibras de vidrio; fibras de carbono; fibras metálicas, en especial fibras de acero; fibras polímeras, en especial fibras de aramida; y fibras cerámicas.
- 40 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se inserta un elemento de refuerzo en el material espumable.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el elemento de refuerzo está constituido por un material sintético o por un metal, en especial por un metal ligero, y presenta cavidades o espacios vacíos.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el elemento de refuerzo presenta una estructura alveolar o reticulada.

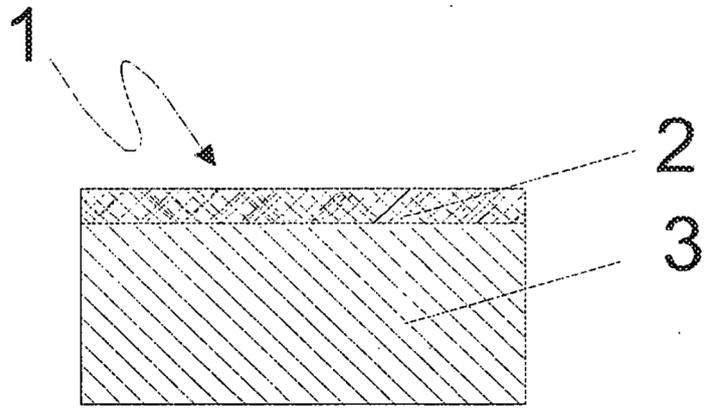


Figura 1

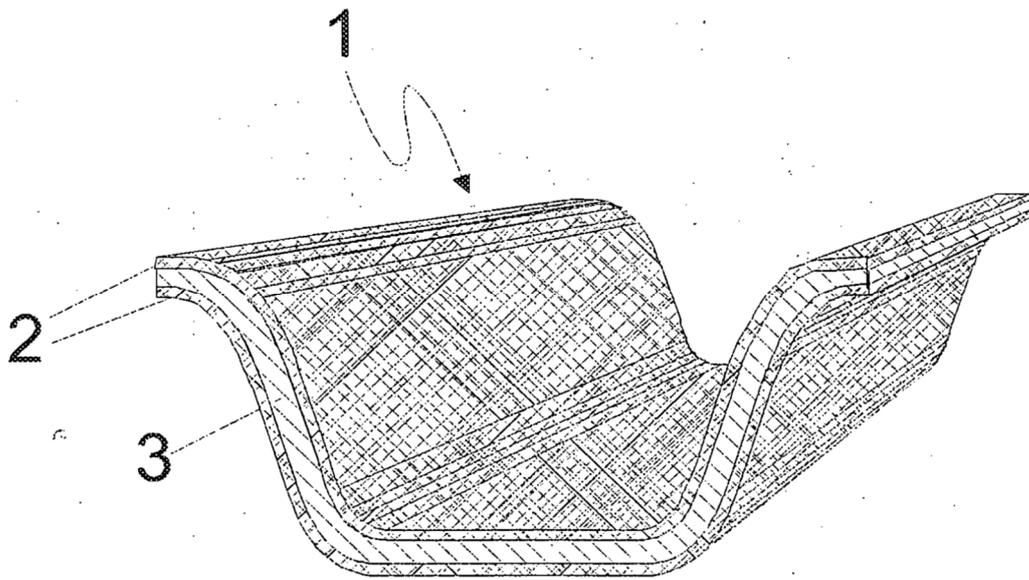


Figura 2

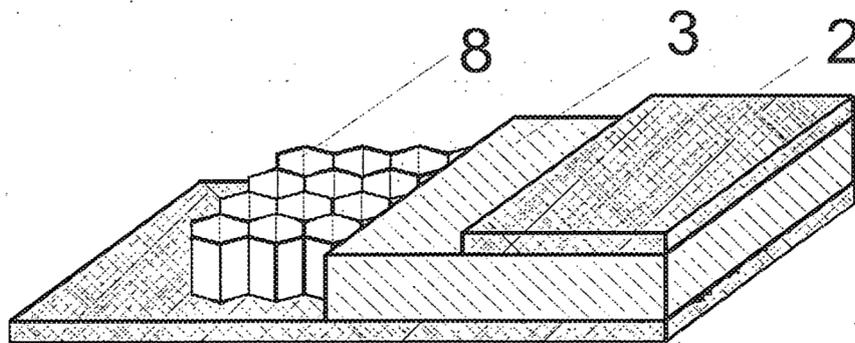


Figura 3

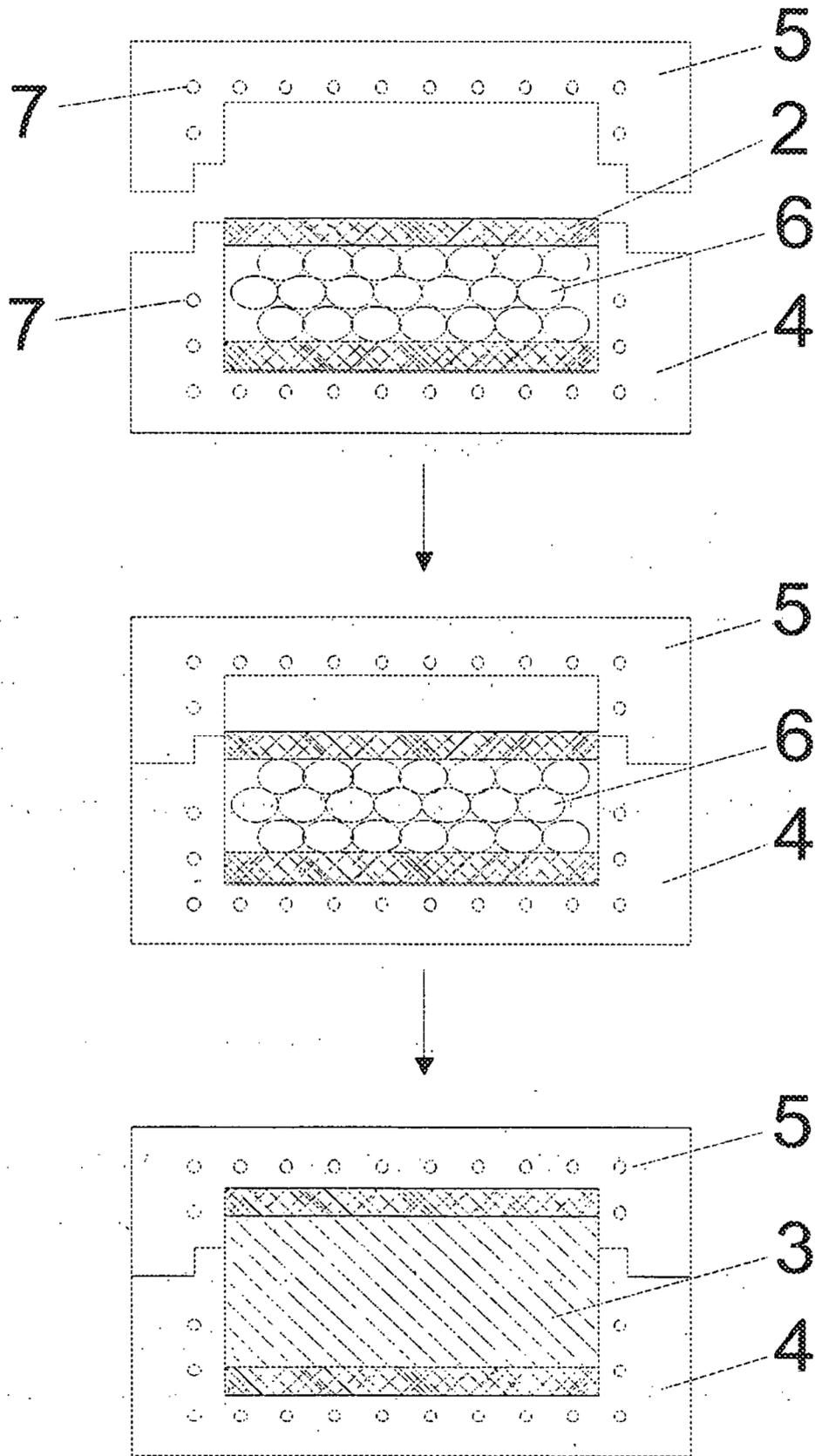


Figura 4
14