

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 965**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B63B 3/00 (2006.01)

E01D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2001 PCT/EP2001/09436**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2002 WO0216460**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2001 E 01976084 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 1315768**

54 Título: **Elementos compuestos que contienen productos de poliadición de poliisocianato**

30 Prioridad:

21.08.2000 DE 10041162

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

11.05.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FORSTER, HEINZ;
HEFNER, MATTHIAS;
KNOBLAUCH, GEORG;
MERTES, JÜRGEN;
REINERTH, PETER;
SANDBANK, THOMAS y
STADLER, EDMUND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 611 965 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

Elementos compuestos que contienen productos de poliadición de poliisocianato

Descripción de elementos compuestos que contienen productos de poliadición de poliisocianato

La invención se refiere elementos compuestos que exhiben la siguiente estructura de capas:

- 5 (i) 2 a 20 mm, preferiblemente 5 a 20 mm, de modo particular preferiblemente 5 a 10 mm de metal,
- (ii) 10 a 100 mm productos de poliadición de poliisocianato, comúnmente poliuretanos, que dado el caso pueden exhibir estructuras de urea y/o isocianurato, con una densidad de 350 a 1050 kg/m³, preferiblemente 500 a 1050 kg/m³, de modo particular preferiblemente 800 a 950 kg/m³, obtenibles mediante reacción de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos en presencia de agentes propelentes (f), que son agua y/o carbamato
- 10 (iii) 2 a 20 mm, preferiblemente 5 a 20 mm, de modo particular preferiblemente 5 a 10 mm de metal.

Además, la invención se refiere a métodos para la producción de estos elementos compuestos, y su uso.

Para la construcción de barcos, por ejemplo cascos de barcos y cubiertas de espacios de carga, puentes, cubiertas o torres tienen que usarse partes de construcción, que pueden resistir considerables cargas por fuerzas externas. Debido a estos requerimientos, tales partes de construcción consisten comúnmente en placas metálicas o soportes metálicos, que son reforzados mediante una geometría correspondiente o puntales adecuados. De este modo, debido a las elevadas normas de seguridad, los cascos de los buques tanque consisten comúnmente en un casco interior y uno exterior, en los que cada casco está construido de placas de acero de 15 mm de espesor, las cuales están unidas mutuamente por puntales de acero de aproximadamente 2 m de longitud. Puesto que estas placas de acero son expuestas a considerables fuerzas, tanto la envoltura de acero interior como también la exterior son reforzadas por elementos de refuerzo reforzados con soldadura. Sobre estas partes clásicas de construcción repercuten de manera desventajosa las considerables cantidades de acero que son necesarias, como también la producción intensiva en tiempo y trabajo. Además, tales partes de construcción exhiben un peso considerable, por lo cual surge un menor tonelaje del barco y un mayor requerimiento de combustible. Adicionalmente, tales elementos clásicos de construcción a base de acero requieren mucho cuidado, dado que tanto las superficies exteriores como también las superficies de la parte de acero entre la envoltura exterior e interior, tienen que ser protegidas regularmente contra la corrosión.

Como reemplazo para las construcciones de acero se conocen elementos SPS (sistema de placa sándwich), que contienen un compuesto de metal y plástico. Mediante la adherencia del plástico a las dos capas metálicas, surgen elementos compuestos con ventajas excepcionales respecto a las construcciones de acero conocidas. Tales elementos SPS son conocidos a partir de los documentos DEA 198 25 083, DE-A 198 25 085, DE-A 198 25 084, DEA 198 25 087 y DE-A 198 35 727. El potencial de mejoramiento respecto a la producción de estos elementos compuestos, consiste en particular en controlar antes y después del enfriamiento, el calor de reacción por la producción del plástico entre las capas metálicas, y en particular la expansión del sistema asociada con él, así como el encogimiento asociado. Al respecto, la adherencia del plástico a las capas metálicas no debería perjudicar notablemente las propiedades del material.

Por ello, la presente invención basó la idea en desarrollar novedosos elementos compuestos, los cuales exhiben tanto durante la producción del plástico como también en particular después del enfriamiento y el encogimiento ligado a él de (ii), una adherencia sobresaliente de (ii) a (i) y (iii). Al respecto, los elementos compuestos producidos deberían resistir las grandes cargas por fuerzas externas y poder encontrar aplicación por ejemplo en la construcción de barcos, puentes o torres. Las partes de construcción que van a ser desarrolladas, también denominadas elementos compuestos, deberían servir como reemplazo para construcciones conocidas de acero y en particular exhibir ventajas desde el punto de vista de peso, proceso de producción e intensidad de mantenimiento.

Este objetivo fue logrado de acuerdo con la invención mediante los elementos compuestos descritos al comienzo.

Se prefieren elementos compuestos que exhiben la siguiente estructura en capas:

- (i) 2 a 20 mm de metal,
- (ii) 10 a 100 mm de productos de poliadición de poliisocianato con una densidad de 350 a 1050 kg/m³, preferiblemente 500 a 1050 kg/m³, de modo particular preferiblemente 800 a 950 kg/m³, obtenibles mediante reacción de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos en presencia de propelentes (f), que son agua y/o carbamato, 1 a 50 % en volumen, referido al volumen de los productos de poliadición de poliisocianato, de por lo menos un gas (c) así como dado el caso catalizadores (d) y/o adictivos y/o sustancias auxiliares (e),

(iii) 2 a 20 mm de metal.

De modo particular se prefieren elementos compuestos que se caracterizan porque (ii) exhibe un módulo de elasticidad de > 275 MPa en el intervalo de temperatura de -45 a + 50°C, una adhesión a (i) y (iii) de > 4 MPa, una elongación de > 30 % en el intervalo de temperatura de -45 a + 50°C, una fuerza longitudinal de > 20 MPa y una resistencia a la presión de >20 MPa.

Es esencial para la invención el hecho de que los productos de poliadición de poliisocianato (ii) son producidos en presencia de propelentes (f) que son agua y/o carbamato y que exhiben la densidad de acuerdo con la invención.

Como propelentes (f) químicos se usan agua y/o carbamato(s).

Preferiblemente se usan los propelentes (f) en una cantidad que es suficiente para obtener la densidad de (ii) de acuerdo con la invención. Esto puede ser determinado con experimentos sencillos de rutina, que son comunes en general para los expertos. De modo particular preferiblemente se usan los propelentes (f) en una cantidad de 0,05 a 10 % en peso, en particular de 0,1 a 5 % en peso, referida en cada caso al peso total de los productos de poliadición de poliisocianato.

Los elementos compuestos de acuerdo con la invención exhiben como ventaja, aparte de propiedades mecánicas sobresalientes, en particular que también están disponibles elementos compuestos con muy grandes dimensiones. Tales elementos compuestos que son obtenibles mediante producción de un plástico (ii) entre dos placas metálicas (i) y (iii), estaban disponibles hasta ahora de manera sólo limitada, debido al encogimiento del plástico (ii) durante y después de su producción. Debido al encogimiento del plástico (ii), por ejemplo de los productos de poliadición de poliisocianato, ocurre un desprendimiento parcial del plástico (ii) de las placas metálicas (i) y/o (iii). Justo una adherencia muy buena y tan completa como sea posible del plástico (ii) a las placas metálicas (i) y/o (iii) es sin embargo de particular importancia para las propiedades mecánicas de un elemento compuesto así.

Como componentes (c) para la producción de (ii) pueden usarse en general compuestos conocidos, que exhiben un punto de ebullición, a una presión de 1 bar, de menos de (es decir a temperaturas más bajas que) -50°C, por ejemplo aire, dióxido de carbono, nitrógeno, helio y/o neón. Preferiblemente se usa aire. Preferiblemente el componente (c) es inerte respecto al componente (a), de modo particular preferiblemente respecto a los componentes (a) y (b), es decir es escasa una reactividad de los gases respecto a (a) y (b), preferiblemente no detectable. El uso del gas (c) se diferencia básicamente del uso de los propelentes comunes para la producción de poliuretanos en forma de espuma. Mientras los propelentes (f) corrientes son usados líquidos o en el caso de los propelentes físicos gaseosos son solubles hasta un bajo porcentaje en los componentes de polioliol y mientras durante la reacción se evaporan debido al desarrollo de calor o también en el caso de agua, debido a la reacción con los grupos isocianato, generan dióxido de carbono gaseoso, en la presente invención se usa el componente (c) preferiblemente ya en forma gaseosa como aerosol por ejemplo en el componente de polioliol.

Preferiblemente se usan para la producción de (ii), estabilizantes (e) de espuma corrientes, que son obtenibles comercialmente y conocidos en general por los expertos, por ejemplo copolímeros de bloque de polisiloxano-poliioxialquileno conocidos en general, por ejemplo Tegostab 2219 de la compañía Goldschmidt. La cantidad de estos estabilizantes de espuma en la producción de (ii) es preferiblemente 0,001 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,01 a 10 % en peso, en particular 0,01 a 2 % en peso, referida al peso de los componentes (b), (e) y dado el caso (d) usados para la producción de (ii). El uso de estos estabilizantes de espuma causa que se estabilice el componente (c) en la mezcla de reacción para la producción de (ii).

La producción de los elementos compuestos de acuerdo con la invención puede ser ejecutada de modo que entre (i) y (iii) se producen productos de poliadición de poliisocianato (ii), corrientemente poliuretanos que se adhieren a (i) y (iii), que dado el caso pueden exhibir estructuras de urea y/o isocianurato, mediante reacción de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos en presencia de propelentes (f) y preferiblemente 1 a 50 % en volumen, referido al volumen de los productos de poliadición de poliisocianato, por lo menos un gas (c) así como de modo particular preferiblemente catalizadores (d) y/o sustancias auxiliares y/o aditivos (e).

Preferiblemente se ejecuta la reacción de una manera cerrada, es decir en el llenado con los componentes de partida para la producción de (ii), (i) y (iii) se encuentran en una forma que después de la introducción completa, los componentes de partida están atrapados. Después de la reacción de los componentes de partida para la producción de (ii), puede retirarse del molde el elemento compuesto.

Preferiblemente después de la producción del elemento compuesto, pueden aplicarse a las superficies de (i) y/o (iii), a las cuales se adhiere (ii), chorros de arena o esferas de acero. Esta aplicación de chorros de arena puede ocurrir según métodos corrientes. Por ejemplo puede aplicarse el chorro sobre las superficies, bajo presión elevada con arena corriente y con ello por ejemplo limpiar y raspar. Los aparatos adecuados para un tratamiento así están comercialmente disponibles.

- Este tratamiento de las superficies de (i) y (iii), que después de la reacción de (a) con (b), están en contacto con (ii), conduce a una adherencia claramente mejorada de (ii) a (i) y (iii). La irradiación con arena es ejecutada preferiblemente de manera directa antes de la introducción de los componentes para la producción de (ii) en el espacio entre (i) y (iii). Las superficies de (i) y (iii), a las cuales debería adherirse (ii), están preferiblemente libres de sustancias orgánicas y/o inorgánicas que impiden una adherencia, por ejemplo aceites y grasas o en general sustancias conocidas como agentes de separación del molde.
- Después del tratamiento preferido de las superficies de (i) y (iii), se fijan estas capas preferiblemente en disposición adecuada, por ejemplo paralela una a otra. La separación es elegida comúnmente de modo que el espacio entre (i) y (iii) exhibe un espesor de 10 a 100 mm. La fijación de (i) y (iii) puede ocurrir por ejemplo mediante separadores. Los bordes del espacio interior pueden preferiblemente estar sellados de modo que el espacio entre (i) y (iii) puede estar lleno concretamente con (a), (b) y (f) así como dado el caso las otras sustancias de partida, y se impide que estos componentes fluyan hacia afuera. El sellamiento puede ocurrir con láminas de plástico o metálicas y/o placas metálicas corrientes, que también pueden servir como separadores.
- Las capas (i) y (iii) pueden ser usadas preferiblemente como placas metálicas corrientes, por ejemplo placas de acero, con el espesor de acuerdo con la invención.
- El llenado del espacio entre (i) y (iii) puede ocurrir tanto en dirección vertical de (i) y (iii), como también en dirección horizontal de (i) y (iii).
- El llenado del espacio entre (i) y (iii) con (a), (b) y (f) así como dado el caso los otros materiales de partida puede ser ejecutado con dispositivos corrientes de suministro, preferiblemente de modo continuo, por ejemplo equipos de alta y baja presión, preferiblemente equipos de alta presión.
- La capacidad de suministro puede variar dependiendo del volumen que va a ser llenado. Para garantizar un curado homogéneo de (ii), se eligen la capacidad de suministro y el dispositivo de suministro de modo que el espacio que va a ser llenado puede ser llenado en un periodo de 0,5 a 20 min con los componentes para la producción de (ii).
- Como capas (i) y (iii), corrientemente placas, pueden usarse metales comunes, por ejemplo hierro, acero corriente, todos los tipos de acero refinado, aluminio y/o cobre.
- En la producción de los elementos compuestos de acuerdo con la invención, tanto (i) como también (ii) pueden ser usados recubiertos, por ejemplo con capa base, lacados y/o recubiertos con plásticos corrientes. Preferiblemente se usan (i) y (iii) no recubiertos y de modo particular preferiblemente por ejemplo limpiados mediante chorros corrientes de arena.
- Muchas veces se ha descrito la producción de los productos de poliadición de poliisocianato (ii), comúnmente productos de poliuretano y dado el caso poliisocianurato, en particular elastómeros de poliuretano, mediante reacción de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos en presencia de (f) así como dado el caso catalizadores (d) y/o agentes auxiliares y/o aditivos (e) y/o (c).
- A continuación se describen a modo de ejemplo las sustancias de partida (a), (b), (d) y (e) en el método de acuerdo con la invención:
- Como isocianatos (a) entran en consideración los isocianatos, preferiblemente diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos de por sí conocidos, que dado el caso pudieron haber sido transformados en biuret y/o isocianurato según métodos conocidos en general. En detalle, se mencionan como ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo, como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etil-tetrametilen-1,4-diisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, lisinesterdiisocianatos (LDI), hexametilen-1,6-diisocianato (HDI), ciclohexano-1,3- y/o 1,4-diisocianato, 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diclohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI), polifenilpolimetilen-poliisocianatos y/o mezclas que contienen por lo menos dos de los mencionados isocianatos. Además, en el método de acuerdo con la invención pueden usarse di- y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, alofanato, carbodiimida, uretdiona y/o uretano. Preferiblemente se usan 2,4'-, 2,2'- y/o 4,4'-MDI y/o polifenilpolimetilendiisocianatos, de modo particular preferiblemente mezclas que contienen polifenilpolimetilendiisocianatos y por lo menos uno de los isómeros de MDI.
- Como compuestos (b) reactivos frente a isocianatos pueden usarse por ejemplo compuestos que como grupos reactivos frente a isocianatos exhiben grupos hidroxilo, tiol y/o grupos amino primarios y/o secundarios y comúnmente un peso molecular de 60 a 10000 g/mol, por ejemplo polioles elegidos de entre el grupo de los polieterpolialcoholes, poliéster-polialcoholes, polioeter-polioles, poliacetales que tienen grupos hidroxilo y policarbonatos alifáticos que tienen grupos hidroxilo o mezclas de por lo menos dos de los mencionados polioles.

Estos compuestos exhiben comúnmente una funcionalidad frente a isocianatos de 2 a 6 y un peso molecular de 400 a 8000 y son conocidos en general por los expertos.

5 Por ejemplo están como polieterpolialcoholes que son obtenibles según tecnologías conocidas mediante adición de óxidos de alquileo, por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o bien 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno, sobre sustancias iniciadoras corrientes. Como sustancias iniciadoras pueden usarse por ejemplo compuestos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos conocidos, que contienen por lo menos uno, preferiblemente 2 a 4 grupos hidroxilo y/o por lo menos uno, preferiblemente 2 a 4 grupos amino. Por ejemplo como sustancias iniciadoras pueden usarse etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o bien 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, glicerina, trimetilolpropano, neopentilglicol, azúcares, por ejemplo sacarosa, pentaeritritol, sorbitol, etilendiamina, 10 propanodiamina, neopentanodiamina, hexametilendiamina, isofofondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2-(etilamino)etilamina, 3-(metilamino)propilamina, dietilentriamina, dipropilentriamina y/o N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina.

15 Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de manera alterna uno después de otro o como mezclas. Preferiblemente se usan óxidos de alquileo que conducen a grupos hidroxilo primarios en el poliol. Como polioles se usan de modo particular preferiblemente aquellos que al final de la introducción de grupo alcoxilo, se les introdujo grupo alcoxilo con óxido de etileno y con ello exhiben grupos hidroxilo primarios.

20 Los poliesterpolioles adecuados pueden ser producidos por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Los poliesterpolioles poseen preferiblemente una funcionalidad de 2 a 4, en particular 2 a 3, y un peso molecular de 480 a 3000, preferiblemente 600 a 2000 y en particular 600 a 1500.

25 Los elementos compuestos de acuerdo con la invención son producidos preferiblemente usando los polieterpolialcoholes como componente (b) para la reacción con los isocianatos, de modo conveniente aquellos con una funcionalidad promedio frente a isocianatos de 1,5 a 8, preferiblemente 2 a 6, y un peso molecular de 400 a 8000.

30 El uso de polieterpolialcoholes ofrece considerables ventajas por una estabilidad mejorada de los productos de poliadición de poliisocianato frente a una escisión hidrolítica y debido a la mayor viscosidad, en cada caso en comparación con poliesterpolialcoholes. La estabilidad mejorada contra la hidrólisis es ventajosa en particular para un uso en la construcción de barcos. La baja viscosidad de los polieterpolialcoholes y la mezcla de reacción para la producción de (ii) que contiene los polieterpolialcoholes, hace posible un llenado más rápido y sencillo del espacio entre (i) y (iii), con la mezcla de reacción para la producción de los elementos compuestos. Debido a las considerables dimensiones en particular de partes de construcción en la construcción de barcos, los líquidos de baja viscosidad son notablemente ventajosos.

35 Como compuestos reactivos frente a isocianatos son adecuadas además sustancias, que exhiben una estructura de hidrocarburo con 10 a 40 átomos de carbono y 2 a 4 grupos reactivos frente a isocianatos. Bajo la expresión estructura de hidrocarburo se entiende un arreglo continuo de átomos de carbono, que no está interrumpido, por ejemplo como en el caso de los éteres, con átomos de oxígeno. Como tales sustancias, denominadas a continuación también como (b3), pueden usarse por ejemplo aceite de ricino y sus derivados.

40 Como compuestos reactivos frente a isocianatos, en el método de acuerdo con la invención pueden usarse además, adicionalmente a los compuestos mencionados con un peso molecular corriente de 400 a 8000, como agentes de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento dado el caso dioles y/o trioles con pesos moleculares de 60 a < 400. Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede probarse sin embargo como ventajosa la adición de agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o dado el caso también mezclas de ellos. Los agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento exhiben preferiblemente un peso molecular de 60 a 300. Entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo etilenglicol, 1,3 45 propanodiol, 1,10 decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, óxidos de polialquileo de bajo peso molecular que tienen grupos hidroxilo a base de 50 óxido de etileno y/o 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente, como moléculas iniciadoras y/o diaminas como por ejemplo dietiltoluidiamina y/o 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina.

55 En tanto para la producción de los productos de poliadición de poliisocianato encuentren aplicación agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o mezclas de ellos, éstos se usan convenientemente en una cantidad de 0 a 30 % en peso, preferiblemente de 1 a 30 % en peso, referida al peso total de los compuestos (b) reactivos frente a isocianatos, usados.

Además, para la optimización del curso de curado en la producción de (ii) pueden usarse como (b), ácidos carboxílicos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. Son ejemplos de tales ácidos carboxílicos, ácido fórmico, ácido acético, ácido succínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido fenilacético, ácido ftálico, ácido toluenosulfónico, derivados de los ácidos mencionados, isómeros de los ácidos mencionados y cualquier mezcla de los ácidos mencionados. La cantidad en peso de estos ácidos puede ser 0 a 5 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, referida al peso total de (b).

Preferiblemente como (b) se usa una mezcla que contiene:

(b1) 40 a 99 % en peso de polieterpolialcohol con una funcionalidad promedio de 1,5 a 2,99 y un peso molecular promedio de 400 a 8000 y

(b2) 1 a 60 % en peso de polieterpolialcohol con una funcionalidad promedio de 3 a 5 y un peso molecular promedio de 150 a 8000, en la que los datos en peso se refieren en cada caso al peso total de la mezcla.

De modo particular preferiblemente como (b) se usa una mezcla que contiene:

(b1) 40 a 98, preferiblemente 50 a 80 % en peso de polieterpolialcohol con una funcionalidad promedio de 1,9 a 3,2, preferiblemente 2,5 a 3 y un peso molecular promedio de 2500 a 8000,

(b2) 1 a 30, preferiblemente 10 a 25 % en peso de polieterpolialcohol con una funcionalidad promedio de 1,9 a 3,2, preferiblemente 2,5 a 3 y un peso molecular promedio de 150 a 399 y

(b3) 1 a 30, preferiblemente 10 a 25 % en peso de por lo menos un diol alifático, cicloalifático y/o aralifático con 2 a 14, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono, en la que los datos en peso se refieren en cada caso al peso total de la mezcla.

Preferiblemente la relación en peso de polieterpolialcoholes a poliesterpolialcoholes en el componente (b) es >100, de modo particular preferiblemente >1000, en particular preferiblemente para la producción de (ii) no se usa como (b) ningún poliesterpolialcohol.

Con el uso de polieterpolialcoholes iniciados con amina puede mejorarse además el comportamiento de curado total de la mezcla de reacción, para la producción de (ii).

Como catalizadores (d) pueden usarse compuestos conocidos en general, que aceleran fuertemente la reacción de isocianatos con los compuestos reactivos frente a isocianatos, en los que se usa preferiblemente un contenido total de catalizador de 0,001 a 15 % en peso, en particular 0,05 a 6 % en peso, referido al peso total usado de compuestos reactivos frente a isocianatos. Por ejemplo pueden usarse los siguientes compuestos: trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-diamino-dietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o bien N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazina, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferiblemente sales de estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño, dibutilestañodilaurato y/o dibutildilaurilestañomercapuro, 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido alcalinos, como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio e isopropilato de potasio, y/o sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales.

Ha probado ser ventajoso realizar la producción de (ii) en presencia de (d), para acelerar la reacción.

En la mezcla de reacción para la producción de los productos de poliadición de poliisocianato (ii) pueden incorporarse dado el caso sustancias auxiliares y/o aditivos (e). Se mencionan por ejemplo agentes de relleno, sustancias con actividad superficial, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático, bacteriostático y estabilizante de espuma.

Como sustancias con actividad superficial entran en consideración por ejemplo compuestos que son adecuados también para favorecer la homogenización de las sustancias de partida y dado el caso son adecuados también para regular la estructura de los plásticos. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico. Las sustancias con actividad superficial son aplicadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 % en peso, referidas a

ES 2 611 965 T3

100 % en peso del total de compuestos (b) reactivos frente a isocianatos, usados.

5 Son agentes ignífugos adecuados por ejemplo tricresilfosfato, tris-(2-cloroetil)fosfato, tris-(2-cloropropil)-fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato, tetrakis-(2-cloroetil)-etilendifosfato, dimetilmetanofosfonato, dietiléster de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles de agentes ignífugos halogenados comunes en el mercado. Aparte de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados pueden usarse también agentes ignífugos orgánicos o inorgánicos, como fósforo rojo, óxido de hidrato de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandido o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de por lo menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expandido y/o dado el caso poliésteres aromáticos, para proteger contra el fuego los productos de poliadicción de poliisocianato. En general ha probado ser conveniente usar 5 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 25 % en peso, de los agentes ignífugos mencionados, referidos al peso total de los compuestos reactivos frente a isocianatos, usados.

15 Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con acción de refuerzo, se entienden los materiales de relleno, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento a la abrasión en pinturas, agentes de revestimiento, etc. orgánicos e inorgánicos corrientes de por sí conocidos. En detalle se mencionan por ejemplo: materiales inorgánicos de relleno como minerales de silicatos, por ejemplo silicatos en placas como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos, como caolín, óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de hierro, sales metálicas, como tiza, sulfato de bario y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio, entre otros. Preferiblemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitado de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibra como wolastonita, fibras metálicas y de vidrio de menor longitud. Como materiales orgánicos de relleno entran en consideración por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertos así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, y poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono. Los materiales orgánicos e inorgánicos de relleno pueden ser usados individualmente o como mezcla.

25 Preferiblemente en la producción de (ii) como sustancias auxiliares y/o aditivos (e) se usa 10 a 70 % en peso de materiales de relleno, referido al peso de (ii). Como materiales de relleno se usan preferiblemente talco, caolín, carbonato de calcio, sulfato de bario, fibras de vidrio y/o microesferas de vidrio. El tamaño de las partículas del material de relleno es elegido preferiblemente de modo que no interfiere en la incorporación de los componentes para la producción de (ii), en el espacio entre (i) y (iii). De modo particular preferiblemente los materiales de relleno exhiben tamaños de partícula de < 0,5 mm.

Los materiales de relleno son usados preferiblemente en mezcla con los componentes de polirol, en la reacción para la producción de los productos de poliadicción de poliisocianato.

35 Los materiales de relleno sirven para reducir el alto coeficiente de extensión térmica de los productos de poliadicción de poliisocianato, en comparación por ejemplo con el acero, y con ello ajustar el del acero. Esto es particularmente ventajoso para una unión fija sostenible entre las capas (i), (ii) y (iii), puesto que con ello ocurren menores tensiones por carga térmica entre las capas.

40 El peso de (ii) corresponde a la definición del peso de los componentes (a), (b) y (c) así como dado el caso (d) y/o (e) usados para la producción de (ii).

45 Para la producción de los productos de poliadicción de poliisocianato de acuerdo con la invención, se hacen reaccionar los isocianatos y los compuestos reactivos frente a isocianatos en tales cantidades, que la relación de equivalencia de grupos NCO de los isocianatos (a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los compuestos (b) reactivos frente a isocianatos y dado el caso (f), es 0,85 a 1,25 : 1, preferiblemente 0,95 a 1,15 : 1 y en particular 1 a 1,05 : 1. En caso de que (ii) tenga unidos por lo menos parcialmente grupos isocianurato, se aplica comúnmente una relación de grupos NCO a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno, de 1,5 a 60 : 1, preferiblemente 1,5 a 8 : 1.

Los productos de poliadicción de poliisocianato son producidos corrientemente según el método de un disparo o según el método del prepolímero, por ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o de baja presión.

50 Ha probado ser particularmente ventajoso trabajar según el método de dos componentes y combinar los compuestos (b) reactivos frente a isocianatos, el agente propelente (f) y dado el caso los catalizadores (d) y/o sustancias auxiliares y/o aditivos (e) en el componente (A), y preferiblemente mezclar mutuamente de manera íntima y como componente (B) usar los isocianatos (a).

55 El componente (c) puede ser añadido a la mezcla de reacción que contiene (a), (b), (f) y dado el caso (d) y/o (e), y/o a los componentes (a), (b), (A) y/o (B) individuales, ya descritos. El componente que se mezcla con (c), está

presente comúnmente en forma líquida. Preferiblemente se mezclan los componentes en el componente (b).

La mezcla de los correspondientes componentes con (c) puede ocurrir según métodos conocidos en general. Por ejemplo (c) puede ser comprimido mediante dispositivos de carga conocidos en general, por ejemplo dispositivos de carga de aire, preferiblemente bajo presión, por ejemplo desde un recipiente a presión o mediante un compresor, por ejemplo puede ser añadido a los componentes correspondientes mediante una tobera. Preferiblemente ocurre una amplia mezcla de los correspondientes componentes con (c), de modo que las burbujas de vidrio de (c) en el componente corrientemente líquido exhiben preferiblemente un tamaño de 0,0001 a 10, de modo particular preferiblemente 0,0001 a 1 mm.

El contenido de (c) en la mezcla de reacción para la producción de (ii) puede ser determinado mediante la densidad de la mezcla de reacción, en la tubería de retorno de la máquina de alta presión con equipos de medición conocidos en general. El contenido de (c) en la mezcla de reacción puede ser regulado mediante una unidad de control, preferiblemente de modo automático sobre la base de esta densidad. La densidad de los componentes puede ser determinada y regulada en línea durante la circulación común del material, en la máquina también a muy baja velocidad de circulación.

El elemento de sándwich puede ser producido por ejemplo, sellando el espacio que va a ser llenado con los componentes de partida para la producción de (ii), entre (i) y (iii), con excepción de una línea de suministro y descarga para los componentes de partida, y mezclando preferiblemente en la línea de suministro los componentes de partida (a), (b), (f) y dado el caso (c), (d) y/o (e), preferiblemente con una máquina corriente de alta presión, con lo cual se llena el espacio entre (i) y (iii).

Los componentes de partida se mezclan comúnmente a una temperatura de 0 a 100°C, preferiblemente de 20 a 60°C y, como ya se describió, se introducen en el espacio entre (i) y (iii). La mezcla puede ocurrir de manera mecánica por medio de un agitador o un tornillo sinfín agitador, pero preferiblemente mediante el principio de contracorriente común en máquinas de alta presión, en el cual los chorros de componentes A y B se encuentran en la cabeza de mezcla, en cada caso bajo elevada presión, y se mezclan, en lo que el chorro de cada uno de los componentes puede ser dividido también. La temperatura de reacción, es decir la temperatura a la cual ocurre la transformación, es comúnmente de > 20°C, preferiblemente 50 a 150°C.

Los productos de poliadición de poliisocianato (ii) de los elementos compuestos producidos de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente un módulo de elasticidad de >275 MPa en el intervalo de temperatura de -45 a +50°C (según DIN 53457), una adhesión a (i) y (iii) de > 4 MPa (según DIN 53530), una elongación de >30 % en el intervalo de temperatura de -45 a +50°C (según DIN 53504), una resistencia a la tracción de > 20 MPa (según DIN 53504) y una resistencia a la compresión de > 20 MPa (según DIN 53421).

Los elementos compuestos de acuerdo con la invención, producibles según el método de acuerdo con la invención, exhiben las siguientes ventajas respecto a las construcciones conocidas:

- El uso del propelente (f) provoca una baja contracción durante el enfriamiento del sistema después de la reacción, en comparación con los poliuretanos de mayor densidad. Con ello se alcanza una mejor adherencia a (i) y (iii), puesto que se evita un desprendimiento en el enfriamiento.

- Debido al uso preferido de (c) puede adicionalmente evitarse un encogimiento de (ii) y con ello una interferencia en la adherencia de (ii) a (i) y (iii).

De modo correspondiente, los elementos compuestos obtenibles de acuerdo con la invención encuentran aplicación sobre todo en ámbitos en los cuales se requieren elementos de construcción que soportan grandes fuerzas, por ejemplo como partes de construcción en la construcción de barcos, por ejemplo en cascos de barco, por ejemplo cascos dobles de barcos con una pared exterior y una interior, y cubiertas de cuarto de carga, o en edificios, por ejemplo puentes o como elementos de construcción en la construcción de casas, en particular en torres.

Los elementos compuestos de acuerdo con la invención no se deben confundir con elementos clásicos de sándwich, los cuales como núcleo contienen una espuma dura de poliuretano y/o poliisocianurato y son usados comúnmente para el aislamiento térmico. Debido a su comparativamente baja resiliencia mecánica, tales elementos de sándwich conocidos no fueron adecuados para los campos de aplicación mencionados.

REIVINDICACIONES

1. Elementos compuestos que exhiben la siguiente estructura de capas:
 - (i) 2 a 20 mm de metal,
 - (ii) 10 a 100 mm de productos de poliadición de poliisocianato con una densidad de 350 a 1050 kg/m³ obtenible por reacción de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos, en presencia de propelentes (f), los cuales son agua y/o carbamato
 - (iii) 2 a 20 mm de metal.
2. Elementos compuestos, que exhiben la siguiente estructura de capas:
 - (i) 2 a 20 mm de metal,
 - (ii) 10 a 100 mm de productos de poliadición de poliisocianato con una densidad de 350 a 1050 kg/m³ obtenible por reacción de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos en presencia de propelentes (f), que son agua y/o un carbamato, 1 a 50 % en volumen, referido al volumen de productos de poliadición de poliisocianato, de por lo menos un gas (c) así como dado el caso catalizadores (d) y/o sustancias auxiliares y/o aditivos (e),
 - (iii) 2 a 20 mm de metal.
3. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 2 que contienen estabilizantes de espuma como (e).
4. Elementos compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque como (b) se usa por lo menos un polieterpoliol.
5. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados porque (ii) contiene 10 a 70 % en peso de material de relleno, referido al peso de (ii), como agentes auxiliares y/o aditivos (e).
6. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque (ii) exhibe un módulo de elasticidad de > 275 MPa en el intervalo de temperatura de -45 a +50°C. una adhesión a (i) y (iii) de > 4 MPa, una elongación de >30 % en el intervalo de temperatura de -45 a +50°C, una resistencia a la tracción de > 20 MPa y una resistencia a la compresión de > 20 MPa.
7. Método para la producción de elementos compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque entre (i) y (iii) se producen productos de poliadición de poliisocianato (ii), los cuales se adhieren a (i) y (iii), mediante reacción de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos en presencia de propelentes (f).
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción es ejecutada en un molde cerrado.
9. Elementos compuestos obtenibles mediante un método de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8.
10. Uso de los elementos compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 u 8, como partes de construcción en la construcción de barcos, por ejemplo en cascos de barcos y cubiertas de cuartos de carga, o en estructuras, por ejemplo puentes.
11. Barcos o puentes que contienen elementos de construcción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 o 9.