

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 450**

51 Int. Cl.:

B29C 44/12	(2006.01)	B32B 27/18	(2006.01)	B29K 27/06	(2006.01)
B29C 44/44	(2006.01)	B32B 27/28	(2006.01)	B29K 75/00	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)	B32B 27/32	(2006.01)	B29K 79/00	(2006.01)
B32B 5/20	(2006.01)	B32B 27/34	(2006.01)		
B32B 5/22	(2006.01)	B29C 44/34	(2006.01)		
B32B 5/24	(2006.01)	B32B 27/36	(2006.01)		
B32B 25/04	(2006.01)	B32B 27/06	(2006.01)		
B32B 25/08	(2006.01)	B32B 27/08	(2006.01)		
B32B 25/10	(2006.01)	B29L 31/30	(2006.01)		
B32B 27/12	(2006.01)	B29K 105/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2011 PCT/EP2011/058869**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12013393**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2011 E 11722441 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2598304**

54 Título: **Procedimiento para la formación de espuma en molde con un medio espumable y capas de cubrición y cuerpo moldeado de material sintético obtenible mediante el mismo**

30 Prioridad:

30.07.2010 DE 102010038716

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

22.07.2019

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KRAATZ, ARNIM;
ZAJONZ, AXEL;
ROTH, MATTHIAS, ALEXANDER y
ZIMMERMANN, RAINER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 450 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 formación de espuma en molde con un medio espumable y capas de cubrición y cuerpo moldeado de material sintético obtenible mediante el mismo

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento mono-etapa para la formación de espuma, laminación y conformación para la producción de piezas componentes compuestas. Los cuerpos moldeados compuestos de espuma de material sintético pueden ser altamente solicitados mecánicamente y presentan una masa menor que piezas componentes metálicas equiparables y, por lo tanto, se adecuan de manera extraordinaria como elementos componentes en vehículos espaciales, aéreos, acuáticos y terrestres y para demás elementos de construcción.

10 Estado de la técnica

Son conocidos procedimientos de conformación para materiales compuestos. Así, en el caso de un procedimiento de soplado de mangueras extrudidas se utiliza una manguera de, por ejemplo, caucho de silicona con el fin de soplar en un molde una pieza en bruto a base de un material compuesto, por ejemplo a base de un material sintético reforzado con fibras de vidrio o reforzado con fibras de carbono, adaptarla al molde y endurecerla térmicamente.

15 Procedimiento de soplado de mangueras extrudidas: en el caso del procedimiento de soplado de mangueras extrudidas (empleado ante todo en la industria de artículos deportivos, p. ej., cuadros de bicicleta, raquetas de tenis, etc.), mediante una manguera de silicona se comprimen y endurecen en un molde capas de cubrición a base de materiales sintéticos reforzados con fibras (FVK, por sus siglas en alemán) a una presión interna elevada y a una temperatura elevada. Para ello, se disponen en un molde FVK con una matriz la mayoría de las veces duroplástica, los denominados materiales pre-impregnados. Con el fin de reproducir el contorno externo del molde, después del cierre del útil se solicita con presión en el interior del molde una manguera de silicona. Bajo una temperatura definida se endurece entonces el FVK. A continuación, se abre el molde, se retira del molde la pieza componente y se separa la manguera de silicona. En los casos en los que la manguera, condicionado por la pieza componente, no puede ser separada de nuevo, se emplean "núcleos perdidos".

25 En el documento DE 198 45 269 (MBK) se describe la forma en que una manguera rodeada por un colchón neumático es conducida en una cavidad del molde de conformación complicada y, a continuación, es soplada y, de esta forma, rellena por completo la cavidad del molde.

El documento DE 10 2007 056 830 (Head) describe un procedimiento de soplado de mangueras extrudidas para la fabricación de raquetas de tenis a partir de materiales compuestos.

30 La invención del documento DE 10 2007 051 517 (TU Dresden) se refiere a un árbol hueco o bien un eje hueco a base de material compuesto fibroso para la unión en arrastre de forma con elementos funcionales. El árbol hueco tiene al menos dos capas de fibras en la envolvente, diferentes orientaciones de las fibras en las capas y un perfil con cantos redondeados. Los elementos funcionales presentan una superficie de contacto del perfil que se corresponde con el perfil del árbol, una disposición de la superficie funcional y un cuerpo de transición situado entremedias. Tanto el árbol de acuerdo con la invención como los elementos funcionales presentan un peso ligero.

40 El documento DE 10 2004 015 072 (Röhm GmbH & Co. KG) describe un procedimiento para la fabricación de varillas a partir de materiales sintéticos transparentes mediante la extrusión de una masa de moldeo de material sintético, caracterizado porque una masa de moldeo de material sintético extrudida se separa en dos cordones diferentes y a partir de la masa de moldeo de material sintético 1 se extrude un tubo de material sintético y, después de la entrada en un calibrador de tanque en vacío después de aprox. 20 cm, se llena el tubo recién extrudido paralelamente con la masa de moldeo de material sintético 2 fundida y previamente separada, y el cuerpo moldeado de material sintético nuevo formado se continúa elaborando como en el caso de la extrusión de tubos habitual.

45 El documento DE 102 40 395 (Lisa Dräxlmaier GmbH) describe un travesaño para un vehículo automóvil, que hasta ahora había sido fabricado a partir de un tubo de acero en el procedimiento a alta presión interna, en el travesaño pueden estar soldados diferentes alojamientos para piezas adicionales. El travesaño de acuerdo con la invención comprende un codo en bruto a base de un material compuesto fibroso o en un modo de construcción híbrida metal-material sintético, en el que están inyectados los diferentes alojamientos para piezas adicionales.

50 El documento DE 10 2009 002 232 (Volkswagen AG) describe un procedimiento y un dispositivo para fabricar un árbol de levas, que es más flexible que los procedimientos actuales, tales como, por ejemplo, procedimientos de conformación a alta presión interna (IHU, por sus siglas en alemán) o procedimientos de colada y que proporcionan

productos más ligeros. El árbol de levas se compone de un material sintético reforzado con fibras, el procedimiento de fabricación se compone de las siguientes etapas:

- los elementos introductores de carga pre-acabados se disponen sobre el producto semiacabado fibroso que presenta una estructura hueca,
- 5 • en el producto semiacabado fibroso se incorpora un cuerpo hueco elástico y
- toda la disposición se dispone en un útil de conformación regulable en temperatura,
- en el útil de conformación se disponen los elementos introductores de carga,
- el cuerpo hueco elástico se llena, con ello el producto semiacabado se comprime al contorno del útil de conformación y de los elementos introductores de carga,
- 10 • se incorpora un material de la matriz y se endurece térmicamente,
- después del endurecimiento se puede desmoldear el árbol.

El documento DE 10 2007 026 553 (TU Dresden) describe una estructura compuesta de múltiples celdillas con un perfil de rueda de coches para ejes y árboles, por ejemplo para trenes de aterrizaje de aviones. La elevada capacidad de carga mecánica de la pieza componente se alcanza mediante la disposición de las capas de fibras en diferentes ángulos.

El documento DE 10 2005 020 274 (Denk Engineering GmbH) describe un procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada de material sintético reforzada con fibras, en el que el laminado de fibras se aplica sobre una pieza moldeada interna extensible, la pieza moldeada interna cubierta con el laminado de fibras se introduce en un molde negativo y se extiende, extendiéndose la pieza moldeada interna y presionando el material fibroso a la pared interna del molde de la pieza componente. En el molde de la pieza componente pueden introducirse piezas metálicas o piezas reforzadas con fibras ya endurecidas en el molde de la pieza componente, las cuales después del endurecimiento del material reforzado con fibras están firmemente unidas con la pieza moldeada de material sintético y la refuerzan adicionalmente. La extensión de la envolvente del núcleo tiene lugar mediante la aportación de gas o líquido, pero también puede tener lugar mediante depresión.

El documento DE 10 2005 020 907 A1 (TU Dresden) describe una estructura hueca a base de un material sintético reforzado con fibras con elementos introductores de carga que están conformados en el contorno interno de la estructura hueca. La estructura hueca se compone de un producto semiacabado textil impregnado con una mezcla de resinas de reacción. La aplicación de la resina de reacción puede tener lugar manualmente o mediante un procedimiento de inyección conocido, tal como, por ejemplo, un moldeo por transferencia de resina (RTM, por siglas en inglés). La conformación exacta al contorno tiene lugar con ayuda de una manguera de soplado.

La "formación de espuma en molde" con PUR se distingue esencialmente por:

- en el caso de espumas de PUR "normales", la formación de espuma se realiza en la pieza componente (de manera similar a la espuma de construcción)
- se producen "núcleos perdidos" mediante PUR que luego pueden ser cubiertos con capas de cubrición.
- 35 Este proceso comprende entonces varias etapas.
- en el caso de PUR, la formación de espuma se realiza a partir de la fase líquida.

Con el fin de reducir la energía en el caso de colisión de un vehículo, en la estructura del automóvil se emplean elementos de colisión. Estos se conforman por norma general a partir de metales y reducen la energía en el caso de carga a través de una deformación definida (plegamiento) de la estructura metálica.

40 Para aplicaciones especiales individuales (vehículos de carreras o ediciones limitadas deportivas) se emplean ya elementos de colisión con un núcleo de material de espuma y capas de cubrición de FVK. Sin embargo, el proceso de fabricación se diferencia básicamente del modo de proceder de acuerdo con la invención: sobre un núcleo de espuma introducido en molde se aplican fibras en una segunda etapa del proceso que luego son consolidadas en una tercera etapa del proceso.

45 Con el de conseguir, p. ej. en el caso de carrocerías de vehículos, un efecto de refuerzo (también en puntos solicitados por la colisión), se emplean espumas de PUR. Éstas se inyectan directamente en perfiles huecos metálicos y se expanden durante la incorporación (p. ej., en la columna B de un automóvil). El procedimiento se basa en este caso en que es posible espumar la PUR in situ. El documento GB 2 134 845 A da a conocer un procedimiento para la unión de espumas de PMI con capas de cubrición de duroplástico.

50 Misión

Misiones de acuerdo con la invención son, por lo tanto:

- el desarrollo de un procedimiento para la formación de espuma in situ,

- el desarrollo de un procedimiento mono-etapa sencillo para la fabricación de piezas componentes tridimensionales, rellenas de espuma (cuerpos moldeados compuestos de espuma de material sintético),
- 5 • el desarrollo de un procedimiento mono-etapa sencillo para la fabricación de piezas componentes tridimensionales rellenas de espuma (cuerpos moldeados compuestos de espuma de material sintético), que están rodeadas con una y/o varias capas de cubrición, pudiendo estar unidas entre sí las capas de cubrición,
- 10 • la fabricación de elementos de colisión de construcción ligera a partir de cuerpos moldeados compuestos de espuma de material sintético,
- la fabricación de piezas moldeadas y estructuras perfiladas con núcleo de espuma y una capa de cubrición o varias capas de cubrición,
- la fabricación de cuerpos moldeados compuestos de espuma de material sintético planos,
- la fabricación de piezas componentes integrales con estructuras introductoras de fuerza (inserciones) o de unión o rigidización,
- 15 • la fabricación in situ de láminas de espuma,
- sensores,
- la fabricación de piezas componentes con una densidad variable/ajustable,
- antena (espaciador),
- 20 • la fabricación de elementos para aumentar la estabilidad frente a la presión y la abolladura y el pandeo,
- la elaboración de una estructura de espuma ampliamente homogénea,
- la fabricación de piezas componentes con propiedades mecánicas anisotrópicas,
- la rigidización de largueros y travesaños (p. ej., columnas A, B y C en el automóvil) mediante un cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético.

25 Solución

Los problemas de acuerdo con la invención se resuelven mediante un copolímero de poli(met)acrilimida cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético y mediante un procedimiento para su fabricación, como sigue:

30 Mediante el uso de un de material sintético sólido y espumable de poli(met)acrilimida (PMI) se consigue fabricar un cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético esencialmente homogéneo que en el curso del proceso de formación de espuma se une de manera mecánicamente estable con una capa de cubrición o con varias capas de cubrición iguales o diferentes.

35 Por "mecánicamente estable" se entiende en lo que sigue que la fuerza que se requiere para el desprendimiento de la capa de cubrición (método de medición: prueba de pelado por medio de un tambor según la norma DIN 53295) es mayor que los momentos de pelado típicos del material. Estos se encuentran para ROHACELL® en el intervalo de 10 a 80 Nmm/mm.

Las capas de cubrición

Las capas de cubrición del cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético se componen de:

- 40 - materiales termoplásticos con y sin sustancias de refuerzo, tales como, por ejemplo, diferentes tipos de poliamida (PA, PA 66, PA 12), polipropileno (PP), poli(tereftalato de butileno) (PBT), polieteretercetona (PEEK) con refuerzo opcional mediante, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras poliméricas, fibras naturales o fibras de carbono, tales como, por ejemplo, PA 6 GF
- materiales compuestos fibrosos termoplásticos o láminas orgánicas, tal como, por ejemplo, PA 6 reforzada con fibras sin fin.

Otras capas de cubrición no de acuerdo con la invención se componen de:

- 45 - materiales duroplásticos con y sin sustancias de refuerzo, tales como, por ejemplo, materiales pre-impregnados
- solo sustancias de refuerzo, tales como fibras de vidrio, carbono, aramida, polímero, tales como, por ejemplo, fibras de basalto, fibras de boro, fibras de material cerámico, fibras de metales, fibras de poliéster, fibras de nailon, fibras de polietileno, fibras de Plexiglas, fibras naturales, tales como,
- 50 - por ejemplo, fibras de madera, fibras de lino, fibras de cáñamo, fibras de sisal,
- metales, tales como, por ejemplo, aluminio, acero, acero de alta resistencia,
- elastómeros, tales como, por ejemplo, caucho, PUR, caucho reforzado con fibras o PUR reforzada con fibras
- recubrimientos de gel

- y combinaciones a base de uno o varios de los materiales precedentemente mencionados, tales como, por ejemplo, estructuras multi-capa (laminados) a base de combinaciones de mallas de fibras de vidrio y mallas de fibras de carbono.

5 Como sustancias de refuerzo para las capas de cubrición del cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético entran en consideración los materiales fibrosos habituales en la técnica de materiales sintéticos, tales como, por ejemplo:

- fibras de vidrio, por ejemplo en forma de fibras de vidrio cortas, fibras de vidrio largas, fibras sin fin, mallas de fibras, tejidos de fibras, tejidos de punto, losetas o esterillas
- 10 - fibras de carbono, por ejemplo en forma de fibras de vidrio cortas, fibras de vidrio largas, fibras sin fin, mallas de fibras, tejidos de fibras, tejidos de punto, losetas o esterillas
- fibras de aramida, por ejemplo fibras de vidrio cortas, fibras de vidrio largas, fibras sin fin, mallas de fibras, tejidos de fibras, tejidos de punto, losetas o esterillas
- 15 - fibras naturales, tales como, por ejemplo, fibras de madera, fibras de lino, fibras de cáñamo, fibras de sisal
- fibras de material sintético y tal como, por ejemplo, fibras de poliéster, fibras de nailon, fibras de polietileno, fibras de Plexiglas
- 20 - esferas de vidrio, tal como, por ejemplo, poliamida reforzada con esferas de vidrio (p. ej., PA 6 GK30)
-

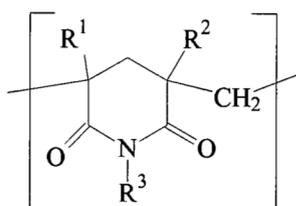
Las capas de cubrición pueden también estar pegadas entre sí.

25 La poli(met)acrilimida y la espuma de poli(met)acrilimida

Las capas de núcleo relevantes para el procedimiento de la invención presentan una espuma de poli(met)acrilimida.

La anotación puesta entre paréntesis ha de caracterizar una característica opcional. Así, por ejemplo, (met)acrililo significa tanto acrililo como metacrililo y mezclas a base de ambos compuestos.

30 Las espumas de poli(met)acrilimida obtenidas a partir de las composiciones de acuerdo con la invención presentan unidades repetitivas que se pueden representar por la fórmula (I)



(I)

en donde

R¹ y R², iguales o diferentes, significan hidrógeno o un grupo metilo y
R³ significa hidrógeno o un radical alquilo o arilo con hasta 20 átomos de carbono.

35 Preferiblemente, unidades de la estructura (I) forman más de 30% en peso, de manera particularmente preferida más de 50% en peso y de manera muy particularmente preferida más de 80% en peso de la espuma de poli(met)acrilimida.

40 La producción de espumas duras de poli(met)acrilimida es en sí conocida y se da a conocer, por ejemplo, en los documentos GB-PS 1 078 425, GB-PS 1 045 229, DE-PS 1 817 156 (= US-PS 3 627 711) o DE-PS 27 26 259 (= US-PS 4 139 685) o el documento DE 199 17 987.

Así, las unidades de la fórmula estructura (I) pueden formarse, entre otros, durante el calentamiento hasta 150 °C a 250 °C a partir de unidades contiguas del ácido (met)acrílico y del (met)acrilonitrilo mediante una reacción de isomerización ciclante (véanse los documentos DE-C 18 17 156, DE-C 27 26 259, EP-B 146 892). Habitualmente, se genera primero un producto previo mediante polimerización de los monómeros en presencia de un iniciador en los radicales a bajas temperaturas, p. ej., 30 °C a 60 °C con un calentamiento posterior hasta 60 °C a 120 °C, producto que luego es espumado mediante calentamiento hasta aprox. 180 °C a 250 °C mediante un agente propulsor contenido (véase el documento EP-B 356 714). Para ello, se puede formar, por ejemplo, primero un copolímero, el cual presenta ácido (met)acrílico y (met)acrilonitrilo, preferiblemente en una relación molar entre 1 : 3 y 3 : 1.

Además de ello, estos copolímeros pueden contener otras unidades monoméricas que resultan, por ejemplo, a partir de ésteres del ácido acrílico o metacrílico, en particular con alcoholes inferiores con 1 - 4 átomos de C, estireno, ácido maleico o su anhídrido, ácido itacónico o su anhídrido, vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. La proporción de los comonómeros que no se pueden ciclar o solo se pueden ciclar con mucha dificultad, no debe sobrepasar el 30% en peso, preferiblemente el 20% en peso y de manera particularmente preferida el 10% en peso, referido al peso de los monómeros.

Como monómeros adicionales pueden utilizarse ventajosamente, de manera asimismo conocida, pequeñas cantidades de reticulantes, tales como, p. ej., acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilato o dimetacrilato de etilenglicol o sales de metales polivalentes del ácido acrílico o metacrílico tal como metacrilato de magnesio. Las proporciones cuantitativas de estos reticulantes se encuentran a menudo en el intervalo de 0,005% en peso a 5% en peso, referido a la cantidad total de monómeros polimerizables.

Además, pueden utilizarse aditivos de sales de metales que actúan a menudo reduciendo el gas de humo. A ellos pertenecen, entre otros, los acrilatos o metacrilatos de los metales alcalinos o alcalinotérreos o del zinc, zirconio o plomo. Se prefieren (met)acrilato de Na, K, Zn y Ca. Cantidades de 2 a 5 partes en peso de los monómeros determinan una reducción clara de la densidad del gas de humo en el caso de un ensayo de combustión conforme a FAR 25.853a.

Los iniciadores de la polimerización

Como iniciadores de la polimerización se emplean los utilizados habituales para la polimerización de (met)acrilatos, por ejemplo compuestos azo, tales como azodiisobutironitrilo, así como peróxidos, tal como peróxido de dibenzoilo o peróxido de dilaurilo o también otros compuestos de peróxido, tales como, por ejemplo, peroctanoato de t-butilo o peracetales, al igual que también eventualmente iniciadores redox (véase para ello, por ejemplo, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, página 286 y siguientes, John Wiley & Sons, Nueva York, 1978). Preferiblemente, los iniciadores de la polimerización se emplean en cantidades de 0,01 a 0,3% en peso referido a las sustancias de partida.

Puede ser también favorable combinar iniciadores de la polimerización con diferentes propiedades de descomposición en relación con el tiempo y la temperatura. Bien adecuado es, p. ej., el uso simultáneo de perpivalato de terc.-butilo, perbenzoato de terc.-butilo y per-2-etilhexanoato de terc.-butilo o de perbenzoato de terc.-butilo, 2,2-azobisiso-2,4-dimetilvaleronitrilo, 2,2-azobisisobutironitrilo y diperoxido de terc.-butilo.

Los reguladores

El ajuste de los pesos moleculares de los copolímeros tiene lugar mediante polimerización de la mezcla monomérica en presencia de reguladores del peso molecular, tales como, en particular, los mercaptanos conocidos para ello, tales como, por ejemplo n-butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, 2-mercaptoetanol o tioglicolato de 2-etilhexilo, o también de quinonas o terpenos, empleándose los reguladores del peso molecular, en general, en cantidades de 0,01% en peso a 5% en peso, referido a la mezcla monomérica, preferiblemente en cantidades de 0,1% en peso a 2% en peso y de manera particularmente preferida en cantidades de 0,2% en peso a 1% en peso referido a la mezcla monomérica (véase, por ejemplo, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Tomo XIV/1, página 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, página 296 y siguientes, J. Wiley, Nueva York, 1978).

La polimerización tiene lugar preferiblemente a través de variantes de la polimerización en masa tal como, por ejemplo, el denominado procedimiento de cámara, sin limitarse al mismo.

La media ponderal del peso molecular \overline{M}_w de los polímeros es preferiblemente mayor que 10^6 g/mol, en particular mayor que 3×10^6 g/mol, sin que con ello tenga que tener lugar una limitación.

5 Para la espumación del copolímero durante la transformación en un polímero con contenido en grupos imida sirven, de manera conocida, agentes propulsores que forman una fase gaseosa a 150 °C hasta 250 °C mediante descomposición o evaporación. Agentes propulsores con estructura de amida, tales como urea, monometil- o N,N'-dimetil-urea, formamida o monometilformamida liberan durante la descomposición amoniaco o aminas que pueden cooperar en la formación adicional de grupos imida. Sin embargo, también pueden utilizarse agentes propulsores exentos de nitrógeno, tales como ácido fórmico, agua o alcoholes alifáticos monovalentes con 3 a 8 átomos de C, tales como 1-propanol, 2-propanol, n-butan-1-ol, n-butan-2-ol, isobutan-1-ol, isobutan-2-ol, pentanoles y/o hexanoles.

10 La cantidad de agente propulsor empleada se orienta en función de la densidad deseada de la espuma, utilizándose los agentes propulsores en la tanda de reacción habitualmente en cantidades de aprox. 0,5% en peso a 15% en peso, referido a los monómeros empleados.

15 Además, los productos previos pueden contener aditivos habituales. A ellos pertenecen, entre otros, antiestáticos, antioxidantes, agentes de desmoldeo, lubricantes, colorantes, ignífugos, agentes mejoradores del flujo, cargas, estabilizadores de la luz y compuestos de fósforo orgánicos, tales como fosfitos o fosfonatos, pigmentos, agentes protectores de la descomposición y plastificantes.

Partículas conductoras que impiden una carga electrostática de las espumas son una clase adicional de aditivos preferidos. A ellas pertenecen, entre otros, partículas de metal y de negro de carbono que pueden presentarse también en forma de fibras, con un tamaño en el intervalo de 10 nm y 10 mm, tal como se describe en el documento EP 0 356 714 A1.

20 Una espuma de poli(met)acrilimida empleable de manera muy particularmente preferida puede obtenerse, por ejemplo, mediante las siguientes etapas:

1. Producción de una plancha de copolímero mediante copolimerización en los radicales de una composición consistente en

25 (a) una mezcla monomérica a base de 20% en peso – 60% en peso de metacrilonitrilo, 80% en peso – 40% en peso de ácido metacrílico y eventualmente hasta 20% en peso, referido a la suma de ácido metacrílico y metacrilonitrilo, de otros monómeros monofuncionales, vinílicamente insaturados,

(b) 0,5% en peso a 15% en peso de una mezcla de agentes propulsores a base de formamida o monometilformamida y un alcohol alifático monovalente con 3-8 átomos de carbono en la molécula,

30 (c) un sistema reticulante, que se compone de

(c.1) 0,005% en peso a 5% en peso de un compuesto polimerizable en los radicales y vinílicamente insaturado con al menos 2 dobles enlaces en la molécula y

(c.2) 1% en peso a 5% en peso de óxido de magnesio u óxido de zinc, disuelto en la mezcla monomérica

35 (d) un sistema iniciador

(e) aditivos habituales

(f) un regulador o mezcla de reguladores

40 2. Esta mezcla se polimeriza durante varios días a 30°C hasta 45°C en una cámara formada por dos placas de vidrio de un tamaño de 50*50 cm y un sellado en el borde de 2,2 cm de grosor. A continuación, el copolímero se somete para la copolimerización en los extremos de poli(met)acrilimida durante aproximadamente 20 h a un programa de regulación de la temperatura que varía de 40 °C a 130 °C.

La subsiguiente formación de espuma tiene lugar durante algunas horas a 170°C hasta 250°C, preferiblemente a 200 °C hasta 250 °C y de manera muy particularmente preferida a 220 °C hasta 250 °C.

45 Poli(met)acrilimidadas con una elevada estabilidad de forma al calor pueden obtenerse, además, mediante reacción de poli((met)acrilato de metilo) o sus copolímeros con aminas primarias, las cuales se pueden emplear asimismo de acuerdo con la invención. De modo representativo para la pluralidad de ejemplos de esta imitación análoga a la polimerización se pueden mencionar: documentos US 4 246 374, EP 216 505 A2, EP 860 821. En este caso, una

elevada estabilidad de forma al calor se puede alcanzar mediante el empleo de arilaminas (documento JP 05222119 A2) o mediante el uso de comonomeros especiales (documentos EP 561 230 A2, EP 577 002 A1). Sin embargo, todas estas reacciones no proporcionan espumas, sino polímeros sólidos que deben ser espumados para obtener una espuma en una segunda etapa separada. También para ello se conocen técnicas en el mundo científico.

- 5 Espumas duras de copoli(met)acrilamida pueden obtenerse también comercialmente, tales como, por ejemplo, Rohacell® de Evonik Röhm GmbH, que puede ser suministrada en diferentes densidades y tamaños.

La densidad de la espuma de copoli(met)acrilimida se encuentra preferiblemente en el intervalo de 20 kg/m³ a 320 kg/m³, de manera particularmente preferida en el intervalo de 50 kg/m³ a 110 kg/m³. Sin que con ello tenga lugar una limitación, el grosor de la capa del núcleo se encuentra en el intervalo de 1 mm a 1.000 mm, en particular en el intervalo de 5 mm a 500 y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 10 mm a 200 mm.

La capa del núcleo puede presentar en el interior adicionalmente otras capas. De acuerdo con la invención se emplea una capa del núcleo que se compone de espuma de copoli(met)acrilimida.

No de acuerdo con la invención pueden emplearse también poli(met)acrilatos como materiales sintéticos a espumar.

El proceso de producción

- 15 El proceso de producción del cuerpo moldeado de espuma de material sintético se compone de las siguientes etapas:

1. producción del cuerpo moldeado de material sintético. El cuerpo moldeado de material sintético no está espumado y se lleva mecánicamente a las dimensiones necesarias. Las dimensiones se orientan en función de la densidad de la espuma a ajustar en el cuerpo compuesto de espuma de material sintético acabado. En el caso de la densidad conocida del copolímero resulta, en virtud del comportamiento de formación de espuma isotrópico, referido a la densidad objetivo un factor de formación de espuma constante. A partir del mismo se pueden calcular las dimensiones del copolímero requerido.

2. La capa de cubrición se dispone en el molde, eventualmente, entre el molde y la capa de cubrición puede aplicarse un agente de separación con el fin de facilitar el desmoldeo del cuerpo compuesto de espuma de material sintético.

3. La formación de espuma y la unión de la espuma resultante con la capa de cubrición o las capas de cubrición tiene lugar en una etapa a temperaturas entre 170 grados Celsius y 250 grados Celsius, preferiblemente a 200 °C hasta 250 °C y de manera muy particularmente preferida a 220 °C hasta 250 °C.

El tiempo de formación de espuma oscila entre ½ hora y 5 horas, preferiblemente entre 1 ½ y 4 horas y de manera muy particularmente preferida entre 2 horas y 3 horas.

4. Después del enfriamiento, el cuerpo compuesto de espuma de material sintético puede retirarse del molde.

35 El material a partir del cual se prepara el molde está sujeto únicamente a una limitación en la medida en que tiene que estar en condiciones de resistir las temperaturas del proceso de formación de espuma. Además, es ventajoso que la cara interna del molde sea lisa, con el fin de facilitar el desmoldeo del cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético y conseguir una superficie lisa del cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético.

40 Los cuerpos moldeados compuestos de espuma de material sintético obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención se adecuan, en virtud de su ligero peso y de sus extraordinarias propiedades mecánicas como pieza componente en vehículos espaciales, aéreos, marinos y terrestres, en particular como piezas componentes que se deforman absorbiendo energía en el caso de un accidente (elementos de colisión).

Ejemplos

45 Ejemplo 1

La producción del cuerpo moldeado de material sintético tiene lugar según la prescripción conforme al Ejemplo 1 del documento DE 199 17 987 A1.

5 Una mezcla a base de aprox. 61 partes de ácido metacrílico, aprox. 39 partes de metacrilonitrilo, aprox. 4,7 partes de formamida y 4,2 partes de propanol-2 (isopropanol) y una mezcla de iniciadores a base de 0,3 partes de pivalato de terc.-butilo, 0,04 partes de 2-etilhexanoato de terc.-butilo, 0,07 partes de perbenzoato de terc.-butilo y 0,077 partes de perneodecanoato de cumilo y 0,001 partes de regulador se polimerizan entre dos placas de vidrio que presentan una separación de 23 mm y que están selladas mediante un cordón de estanqueidad circundante, durante 10 aprox. 66 horas a una temperatura del baño de agua de 38 grados Celsius y, a continuación, se continúa polimerizando durante 24 horas en un armario térmico a una temperatura de 115 grados Celsius. Se obtiene un cuerpo moldeado de material sintético uniforme ("partes" significan en el ejemplo anterior siempre partes en peso).

Ejemplo 2

15 En un molde cilíndrico con un diámetro de 53,5 mm y una longitud de 265 mm se coloca sobre la cara interna de una lámina a base de poliamida (lámina orgánica: fabricante Bond Laminates GmbH, Brilon, tipo: TEPEX® dynalite 102-RG600(1)/47%, 0,50 mm negra (PA6 + GF)) de modo que apoya en el borde interno del molde. En el molde se coloca un polímero de poli(met)acrilimida con una composición de acuerdo con el Ejemplo 1 y unas dimensiones de 98 x 17,5 x 17,5 mm y el molde se calienta durante aprox. 2 horas hasta 220 grados Celsius.

Después del enfriamiento se obtiene un cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético con las siguientes propiedades mecánicas:

- 20 - la densidad de la pieza componente puede ajustarse en un intervalo de 10 kg/m^3 – 300 kg/m^3 , pero preferiblemente en el intervalo de 50 kg/m^3 – 200 kg/m^3 .
- En todo el núcleo de la pieza componente está presente una estructura de la espuma relativamente homogénea (la expresión requiere de una explicación más detallada), es decir, de celdillas cerradas, sin una dirección predominante significativa.
- 25 - La pieza componente se distingue en el núcleo por una distribución del tamaño de celdillas uniforme (en función de la densidad objetivo a ajustar, los tamaños de celdillas se encuentran en el intervalo de 0,05 – 0,8 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,6 mm).
- El núcleo de espuma presenta una estructura casi al 100% de celdillas cerradas.
- Se presenta una unión/adherencia muy buena con las capas de cubrición. Por "unión/adherencia muy buena" se entiende en lo que sigue que la fuerza que se requiere para desprender la capa de cubrición (método de medición, norma: prueba de pelado por medio de un tambor según la norma DIN 53295) es mayor que los momentos de pelado típicos de materiales. Estos se encuentran para ROHACELL en el intervalo de 10 a 80 Nmm/mm.
- 30 - A través del procedimiento se realiza una muy buena conformación. Pueden reproducirse geometrías tridimensionales con radios muy pequeños.
- 35 - Se presenta una muy buena reproducción de la geometría tridimensional. Esto significa que se alcanzan elevados grados de conformación del núcleo de espuma y de las capas de cubrición mediante el proceso.
- El cuerpo moldeado compuesto presenta una piel externa lisa.
- En el caso del cuerpo moldeado compuesto de material sintético se presenta una consolidación de las fibras muy buena. Para el inicio del proceso de formación de espuma se incorporan en la pieza componente altas temperaturas (intervalo, véase arriba). Esto conduce, por ejemplo, en el caso de sistemas de matriz termoplásticos de las capas de cubrición (por ejemplo, lámina orgánica) a una fundición de los materiales. Además, a través del proceso de formación de espuma se aplican elevadas presiones sobre las capas de cubrición. Esto conduce a una muy buena consolidación de las fibras contenidas.
- 40 - Mediante la unión se posibilita una elevada absorción de energía. La elevada absorción de energía resulta tanto a partir de las capas de cubrición reforzadas con fibras como a partir del núcleo de la espuma: en el caso de un fuerte impacto energético (por ejemplo colisión) se forman grietas en la capa de cubrición después de alcanzar la consolidación. Éstas "se trasladan" de fibra a fibra, y con ello, "consumen" energía. En el caso de la espuma se presenta el siguiente caso: al rebasar la resistencia mecánica se produce el
- 45

denominado colapso de las primeras celdillas. A continuación se colapsa un plano completo de celdillas, luego el siguiente, después el siguiente, etc. En este caso, mediante el “impacto sobre un obstáculo (plano de las celdillas no destruido)” repetido se reduce energía.

- 5 - El cuerpo moldeado compuesto de material sintético tiene elevadas rigideces de flexión y torsión, elevadas cargas de pandeo y un muy buen comportamiento a la abolladura. Las buenas propiedades mecánicas se basan esencialmente en el principio del modo constructivo de sándwich. El modo constructivo de sándwich es un modo constructivo para productos semiacabados en el que varias capas de diferentes propiedades son embutidas en un material. Se aplica muy a menudo en combinación con materiales compuestos de fibras tales como materiales compuestos de fibras-material sintético. Como modo constructivo, el modo constructivo de sándwich designa una forma de estructura ligera en la que las piezas componentes se componen de capas de cubrición absorbentes de fuerza que son mantenidas separadas mediante un material del núcleo relativamente ligero. Estas piezas son muy rígidas a la flexión y a la abolladura en el caso de un ligero peso. Su cálculo se realiza según la teoría del sándwich lineal. El material del núcleo puede consistir en panales de papel, espumas (espuma dura) o madera de balsa. Dado que, por ejemplo, en el caso de carga “flexión” ante todo las capas externas absorben las fuerzas de tracción y presión, puede emplearse el núcleo de la placa a base de un material más ligero y únicamente es responsable de la transmisión de las fuerzas de empuje.

Ejemplo 3

20 En un molde cilíndrico con un diámetro de 53,5 mm y una longitud de 265 mm se coloca sobre la cara interna de una lámina a base de poliamida (lámina orgánica: fabricante Bond Laminates TEPEX® dynalite 102-RG600(1)/47%, 0,50 mm negra (PA6 + GF)) de modo que apoya en el borde interno del molde. En el molde se coloca un polímero de poli(met)acrilimida con una composición de acuerdo con el Ejemplo 1, Adicionalmente en el molde se coloca una varilla de acero con las dimensiones de 12 x 12 mm (cuadrada) y 245 mm de longitud, de manera que la lámina de poliamida no rodea a la varilla de acero y el molde se calienta durante aprox. 2 horas hasta 220 grados Celsius.

25 Después del enfriamiento se obtiene un cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético con una ranura de 12 x 12 mm de profundidad con las siguientes propiedades mecánicas:

- la densidad de la pieza componente puede ajustarse en un intervalo de $10 \text{ kg/m}^3 - 300 \text{ kg/m}^3$, pero preferiblemente en el intervalo de $50 \text{ kg/m}^3 - 200 \text{ kg/m}^3$.
- 30 - En todo el núcleo de la pieza componente está presente una estructura de la espuma relativamente homogénea, es decir, de celdillas cerradas, sin una dirección predominante significativa.
- La pieza componente se distingue en el núcleo por una distribución del tamaño de celdillas uniforme (en función de la densidad objetivo a ajustar, los tamaños de celdillas se encuentran en el intervalo de 0,05 – 0,8 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,6 mm).
- El núcleo de espuma presenta una estructura casi al 100% de celdillas cerradas.
- 35 - Se presenta una unión/adherencia muy buena con las capas de cubrición. Por “unión/adherencia muy buena” se entiende en lo que sigue que la fuerza que se requiere para desprender la capa de cubrición (método de medición, norma: prueba de pelado por medio de un tambor según la norma DIN 53295) es mayor que los momentos de pelado típicos de materiales. Estos se encuentran para ROHACELL en el intervalo de 10 a 80 Nmm/mm.
- 40 - A través del procedimiento se realiza una muy buena conformación. Pueden reproducirse geometrías tridimensionales con radios muy pequeños. La varilla de acero se reproduce bien.
- Se presenta una muy buena reproducción de la geometría tridimensional. Esto significa que se alcanzan elevados grados de conformación del núcleo de espuma y de las capas de cubrición mediante el proceso.
- El cuerpo moldeado compuesto presenta una piel externa lisa.
- 45 - En el caso del cuerpo moldeado compuesto de material sintético se presenta una consolidación de las fibras muy buena. Para el inicio del proceso de formación de espuma se incorporan en la pieza componente altas temperaturas (intervalo, véase arriba). Esto conduce, por ejemplo, en el caso de sistemas de matriz termoplásticos de las capas de cubrición (por ejemplo, lámina orgánica) a una fundición de los materiales.

Además, a través del proceso de formación de espuma se aplican elevadas presiones sobre las capas de cubrición. Esto conduce a una muy buena consolidación de las fibras contenidas.

- Mediante la unión se posibilita una elevada absorción de energía. La elevada absorción de energía resulta tanto a partir de las capas de cubrición reforzadas con fibras como a partir del núcleo de la espuma: en el caso de un fuerte impacto energético (por ejemplo colisión) se forman grietas en la capa de cubrición después de alcanzar la consolidación. Éstas “se trasladan” de fibra a fibra, y con ello, “consumen” energía. En el caso de la espuma se presenta el siguiente caso: al rebasar la resistencia mecánica se produce el denominado colapso de las primeras celdillas. A continuación se colapsa un plano completo de celdillas, luego el siguiente, después el siguiente, etc. En este caso, mediante el “impacto sobre un obstáculo (plano de las celdillas no destruido)” repetido se reduce energía.
- El cuerpo moldeado compuesto de material sintético tiene elevadas rigideces de flexión y torsión, elevadas cargas de pandeo y un muy buen comportamiento a la abolladura. Las buenas propiedades mecánicas se basan esencialmente en el principio del modo constructivo de sándwich. El modo constructivo de sándwich es un modo constructivo para productos semiacabados en el que varias capas de diferentes propiedades son embutidas en un material. Se aplica muy a menudo en combinación con materiales compuestos de fibras tales como materiales compuestos de fibras-material sintético. Como modo constructivo, el modo constructivo de sándwich designa una forma de estructura ligera en la que las piezas componentes se componen de capas de cubrición absorbentes de fuerza que son mantenidas separadas mediante un material del núcleo relativamente ligero. Estas piezas son muy rígidas a la flexión y a la abolladura en el caso de un ligero peso. Su cálculo se realiza según la teoría del sándwich lineal. El material del núcleo puede consistir en panales de papel, espumas (espuma dura) o madera de balsa. Dado que, por ejemplo, en el caso de carga “flexión” ante todo las capas externas absorben las fuerzas de tracción y presión, puede emplearse el núcleo de la placa a base de un material más ligero y únicamente es responsable de la transmisión de las fuerzas de empuje.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético, caracterizado por que en un molde se incorporan una o varias capas de cubrición a base de un material termoplástico, un material compuesto de fibras termoplástico o una lámina orgánica y un copolímero de poli(met)acrilimida no espumado sólido y, a continuación, se espuma el copolímero de poli(met)acrilimida y se une con la o las capas de cubrición.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la formación de espuma se lleva a cabo a 170 grados Celsius hasta 250 grados Celsius.
- 10 3. Cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético, que se puede producir según la reivindicación 1 o 2, consistente en un núcleo de espuma de poli(met)acrilimida y capas de cubrición a base de un material termoplástico y/o un material compuesto de fibras termoplástico.
4. Uso del cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético según la reivindicación 3, como pieza componente en vehículos espaciales, aéreos, marinos y terrestres.
- 15 5. Uso del cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético según la reivindicación 4, como pieza componente absorbente de energía en vehículos espaciales, aéreos, marinos y terrestres.
6. Uso del cuerpo moldeado compuesto de espuma de material sintético según la reivindicación 4, como pieza componente estabilizadora en vehículos espaciales, aéreos, marinos y terrestres.