



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 595**

51 Int. Cl.:

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

B29C 39/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03735537 .7**

86 Fecha de presentación : **04.06.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1513684**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de elementos compuestos.**

30 Prioridad: **06.06.2002 DE 102 25 338**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Stadler, Edmund;**
Reinerth, Peter;
Deininger, Armin y
Reindl, Armin

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 elementos compuestos.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de elementos compuestos, que presentan la siguiente estructura estratificada:

- 10 (i) desde 2 mm hasta 20 mm, de manera preferente desde 2 mm hasta 10 mm, de manera especialmente preferente desde 5 mm hasta 10 mm de metal, de material sintético o de madera, de manera preferente de metal,
- (ii) desde 10 mm hasta 300 mm, de manera preferente desde 10 mm hasta 100 mm de material sintético, de manera preferente productos de poliadición de poliisocianato,
- 15 (iii) desde 2 mm hasta 20 mm, de manera preferente desde 2 mm hasta 10 mm, de manera especialmente preferente desde 5 mm hasta 10 mm de metal, de material sintético o de madera, de manera preferente de metal,

20 mediante llenado del espacio comprendido entre las capas orientadas, preferentemente, de manera horizontal (i) y (iii) con componentes de partida líquidos para la obtención de (ii), de manera preferente con una mezcla de reacción que contiene (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos para la obtención de (ii) los productos de poliadición de poliisocianato. Las indicaciones longitudinales, indicadas al principio, relativas a las capas (i), (ii) y (iii) se refieren al espesor de la capa correspondiente. De igual modo, la invención se refiere a elementos compuestos que pueden ser obtenidos mediante el procedimiento de conformidad con la invención así como a buques o a construcciones civiles que contengan los elementos compuestos de conformidad con la invención.

30 Para la construcción de buques, por ejemplo cascos de buques y cubiertas para las bodegas, puentes, techos y edificios elevados tienen que emplearse piezas de construcción que puedan soportar considerables solicitaciones provocadas por fuerzas externas. Tales piezas de construcción están constituidas usualmente, debido a estos requisitos, con placas metálicas o con vigas metálicas, que están reforzadas por medio de una geometría correspondiente o por medio de tirantes adecuados. De este modo, los cascos de buques de los buques tanque están constituidos usualmente, debido a que las normas de seguridad han sido aumentadas, por un casco interno y por un casco externo, estando constituido cada casco por placas de acero de 15 mm de espesor, que están unidas entre sí por medio de tirantes de acero con una longitud de 2 metros aproximadamente. Puesto que estas placas de acero están sometidas a fuerzas considerables, se rigidifican los revestimientos de acero tanto externos así como, también, los internos por medio de elementos de refuerzo soldados en la superficie. En estas piezas de construcción clásicas constituyen un inconveniente tanto las considerables cantidades de acero, que son necesarias, así como, también, una fabricación que requiere mucho tiempo y trabajo. Además, tales piezas de construcción presentan un peso considerable, con lo cual resulta un menor tonelaje de las embarcaciones y mayores necesidades de combustible. De igual modo, tales elementos de construcción clásicos a base de acero requieren un entretenimiento intenso puesto que tienen que protegerse periódicamente contra la corrosión tanto la superficie externa así como, también, las superficies de las piezas de acero comprendidas entre el revestimiento externo y el revestimiento interno.

45 Se conocen los elementos SPS (sistema de placa en forma de sándwich) para reemplazar a las construcciones de acero, que comprenden un material compuesto constituido por metal y por material sintético. Mediante la adherencia del material sintético sobre las dos capas metálicas se forman elementos compuestos con ventajas extraordinarias frente a las construcciones de acero conocidas. Tales elementos SPS son conocidos por las publicaciones US 6 050 208, US 5 778 813, DE-A 198 25 083, DE-A 198 25 085, DE-A 198 25 084, DE-A 198 25 087 y DE-A 198 35 727. Usualmente se fabrican tales elementos compuestos de tal manera que se cuelan o se inyectan los productos de partida para la obtención de los productos de poliadición de poliisocianato en una sola etapa de trabajo, entre las placas metálicas. Puesto que los componentes de partida reactivos para la obtención de los materiales sintéticos en el elemento compuesto comienzan ya a reaccionar en el momento de la mezcla y constituye una condición previa para un producto perfecto el llenado completo de la cavidad comprendida entre las placas metálicas, el proceso de inyección de los componentes de partida representa una etapa decisiva y crítica para la fabricación de los elementos compuestos.

55 La presente invención tenía como tarea desarrollar un procedimiento mejorado para la fabricación del elemento compuesto indicado al principio. Con este procedimiento debería optimizarse precisamente el llenado de la cavidad comprendida entre las placas (i) y (iii) de manera especial con los componentes de partida reactivos para la obtención de los materiales sintéticos (ii) entre las placas (i) y (iii). Este procedimiento de fabricación debería reducir claramente, de manera especial, la proporción de elementos defectuosos y debería posibilitar una inserción segura de los componentes líquidos entre las placas del elemento compuesto. En este caso deberían evitarse, de manera especial, cavidades huecas entre las capas (i) y (iii), es decir que la cavidad, a ser llenada, comprendida entre (i) y (iii) debería llenarse de la manera más completa posible con los componentes de partida para la obtención de (ii).

65 Esta tarea se resolvió, de conformidad con la invención, porque los productos de partida para la obtención de (ii) se cargan en estado líquido en, al menos, dos, de manera preferente en dos etapas en la cavidad comprendida entre (i) y (iii), presentando la cavidad que debe ser llenada en el último proceso de llenado un volumen comprendido entre 0,1 m³ y 1,5 m³, de manera preferente comprendido entre 0,4 m³ y 1,0 m³ y siendo la altura de la cavidad que debe

ser llenada menor que 25 mm, de manera preferente comprendida entre 10 mm y 20 mm. La altura de la cavidad que debe ser llenada en el último proceso de llenado está dada por la distancia comprendida entre el material sintético (ii), introducido en el penúltimo llenado y la capa superior (i) o (iii). De manera preferente se introducirán en cada proceso de llenado entre 0,1 m³ y 1,5 m³, de manera preferente entre 0,4 m³ y 1,0 m³, de componentes de partida líquidos para la obtención de (ii). En este caso las capas (i) y (iii) están orientadas, preferentemente de manera horizontal. La desviación de (i) y de (iii) con respecto al plano horizontal supone respectivamente menos de 0,5°, de manera preferente entre 0° y 0,3°. Después de un llenado (x) se conduce el proceso de llenado subsiguiente (x+1) preferentemente sólo cuando los componentes de partida del proceso de llenado previo (x) hayan reaccionado para dar material sintético (ii) en una proporción tal que ya no puedan mezclarse entre sí los componentes de partida líquidos de ambos procesos de lleno (x) y (x+1). La cavidad que debe ser llenada presenta, de manera preferente, una anchura comprendida entre 0,5 m y 4 m, de manera especialmente preferente comprendida entre 1 m y 3 m, una longitud comprendida entre 1 m y 12 m, de manera especialmente preferente comprendida entre 4 m y 8 m y una altura, es decir una distancia comprendida entre las capas (i) y (iii), comprendida entre 20 mm y 150 mm, de manera especialmente preferente comprendida entre 30 mm y 60 mm, es decir que las capas (i) y (iii) tienen también, de manera preferente, al menos las longitudes y las anchuras indicadas.

El procedimiento de conformidad con la invención para el llenado se subdivide por lo tanto, de manera preferente, en dos etapas:

En un primer proceso de llenado se introduce una parte de la cavidad que debe ser llenada, estando orientadas las placas (i) y (iii) de manera horizontal, con los productos de partida líquidos. Antes de que la cavidad remanente sea rellenada por completo con una cantidad adicional de los componentes de partida líquidos, en un segundo proceso de llenado, se dejan reaccionar los componentes de partida del primer proceso de llenado hasta que los productos de partida reactivos, aportados en el segundo llenado no se mezclen con los productos aportados en el primer proceso de llenado. De manera preferente el tiempo comprendido entre el final del primer proceso de llenado y el inicio del segundo llenado está comprendido entre 5 minutos y 120 minutos. A continuación se rellena por completo, en un segundo proceso de llenado, la cavidad remanente comprendida entre los componentes de partida ya introducidos, que han reaccionado al menos en parte, para la obtención de (ii), con una cantidad adicional de componentes de partida, que pueden ser iguales o diferentes que los empleados en el primer proceso de llenado.

Este procedimiento, de conformidad con la invención, ofrece, de manera especial, las ventajas siguientes.

Se reducen a un mínimo las posibles oclusiones de aire. De este modo se alcanza una superficie de contacto máxima de (ii) con (i) o bien con (iii) y, de este modo, una distribución óptima de las fuerzas cuando los elementos compuestos queden sometidos a sollicitaciones. Además, se reduce la exotermia mediante los espesores de capa menores, con lo cual se reduce, además, la contracción de (ii) y, de este modo, se evitan las tensiones en el elemento compuesto, de manera especial en las superficies de contacto de (ii) con (i) y con (iii). La menor exotermia reduce, además, la presión interna generada por medio de las microburbujas de aire en el elemento compuesto. De este modo es posible proyectar de una manera más sencilla y, por lo tanto, más económica el dispositivo que se requiere para la fijación de (i) y de (iii) en el proceso de llenado con los componentes de partida reactivos. De igual modo es posible ahora la realización de mayores volúmenes de (II), que no serían posibles debido al rendimiento limitado de las instalaciones para la elaboración del poliuretano con un solo proceso de llenado.

De manera preferente pueden cargarse los productos de partida para la obtención de (ii) en estado líquido en la cavidad comprendida entre (i) y (iii), generándose, durante este proceso de llenado, una depresión en la cavidad que debe ser llenada, comprendida entre (i) y (iii). Esto ofrece la ventaja de que, especialmente en el último proceso de llenado, el líquido es "aspirado" en la cavidad y se rellenan con el líquido incluso las pequeñas cavidades huecas. De manera preferente, la depresión en la cavidad que debe ser llenada está comprendida entre 0,2 y 0,8 Pa, es decir que la presión en el molde a ser llenado es desde 0,8 hasta 0,2 Pa menor que la presión del aire circundante. La depresión, que puede ser generada, por ejemplo, por medio de las bombas de vacío conocidas en general, se alcanza preferentemente debido a que (i) y/o (iii) disponen, además del o de los orificios (iv) en (i) y/o (iii), a través de los cuales se introducen los productos de partida para la obtención de (ii), de, al menos, otro orificio (v), a través del cual se aplica la depresión. De manera preferente se interconecta una manguera entre una bomba de vacío, que genera la depresión, y un orificio (v) en (i). Esta manguera puede presionarse o pegarse por ejemplo sobre (i). Las cantidades de productos de partida para la obtención de (ii) únicamente pueden dimensionarse con dificultad de tal manera, que en el último proceso de llenado se llene precisamente la cavidad (R) que debe ser llenada, pero que se impida un rebosamiento. Por este motivo se alimentará en el último proceso de llenado, de manera preferente, una cantidad de componentes de partida para la obtención de (ii) en la cavidad comprendida entre (i) y (iii), mayor que la cantidad que ésta cavidad puede alojar. El rebosamiento resultante se evacua, de manera preferente, a través de los orificios (v). Tan pronto como la cavidad comprendida entre (i) y (iii) está totalmente cargada con los componentes de partida para la obtención de (ii), puede concluirse el llenado por medio de un ascenso del líquido en la manguera, que, de manera preferente, es transparente y pueden obturarse los orificios (iv) y (v). La obturación de los orificios puede llevarse a cabo, por ejemplo, con un tapón de material sintético o metálico, preferentemente con un cierre roscado, que se encuentre bien en el recipiente para el rebosado o, de manera preferente, entre el recipiente para el rebosado y (i) y/o (iii). Los orificios (iv) permanecen obturados, de manera preferente, hasta que se finalice el proceso de endurecimiento de la mezcla (a) y (b) por medio de la cabeza mezcladora fijada. De manera preferente, la cavidad que debe ser rellenada, comprendida entre (i) y (iii) presenta únicamente los orificios (iv) y (v), encontrándose sobre (iv) el extremo de evacuación, preferentemente la cabeza mezcladora y pudiéndose aplicar en (v) la depresión preferente. Puesto que, de conformidad con esta

forma preferente de realización, no puede llegar aire hasta la cavidad que debe ser rellenada, es posible generar una depresión.

De manera usual las capas (i) y (iii) no presentan características que puedan servir para una fijación de un extremo de evacuación para el llenado de la cavidad comprendida entre (i) y (iii) con líquidos. El concepto de “extremo de evacuación” puede consistir en instalaciones usuales, con cuya ayuda puedan ser evacuados líquidos, por ejemplo tubuladuras para tanques, extremos de mangueras, cabezas mezcladoras, mezcladores estáticos o similares. De manera preferente el extremo de evacuación está constituido por una cabeza mezcladora. Tales cabezas mezcladoras son conocidas en general y pueden adquirirse en el comercio, por ejemplo, en relación con las instalaciones usuales dosificadoras para sistemas de poliuretano. La fijación del extremo de evacuación, preferentemente de la cabeza mezcladora puede llevarse a cabo, de manera preferente, de tal manera que se enrosque el extremo de evacuación de la instalación de transporte o un soporte para el extremo de evacuación de la instalación de transporte al menos en tres puntos, de manera preferente en tres hasta seis puntos, de manera especialmente preferente en cuatro o en cinco puntos con la capa (i). De manera preferente se cargará el líquido a través de, al menos, un orificio (iv) en (i) y/o (iii) en la cavidad comprendida entre (i) y (iii). Para la fijación, por ejemplo, de una cabeza mezcladora, pueden dispararse, de manera preferente, en la capa (i) pernos con una rosca, que sirven para la fijación de la cabeza mezcladora o de un soporte para la cabeza mezcladora. Estos pernos pueden estar terminados de manera puntiaguda de manera preferente en el lado dirigido en sentido contrario al de la rosca para que puedan ser insertados de manera sencilla en la capa (i). Los pernos presentan, de manera preferente, un diámetro comprendido entre 6 mm y 20 mm y una longitud comprendida entre 8 mm y 42 mm. La rosca, está dirigida hacia el exterior tras la fijación de los pernos, es decir sobre el lado de (i), que está dirigido en sentido contrario a (iii), tiene, de manera preferente, una longitud comprendida entre 4 mm y 30 mm. La inserción de los pernos se lleva a cabo, por ejemplo, mediante disparo con ayuda de una pistola para pernos, que puede ser adquirida en el comercio, por ejemplo, en la firma Hilti. Por lo tanto, (i) presenta, de manera preferente, roscas, con cuya ayuda se enrosca con (i) el extremo de evacuación sobre el orificio (iv), a través del cual se carga el líquido. De manera preferente puede fijarse un anillo tórico, constituido por un material elástico entre la capa (i) y la cabeza mezcladora para mejorar la estanqueidad entre el extremo de evacuación y la capa (i). Tales anillos tóricos son conocidos en general y pueden ajustarse en cuanto a sus dimensiones con respecto al diámetro del orificio (iv) y a la cabeza mezcladora. De manera preferente se fija la cabeza mezcladora por lo tanto herméticamente sobre el orificio (iv) en (i) o en (iii), a través del cual se verifica la introducción de los materiales de partida.

De manera especialmente preferente, el extremo de evacuación no se fija directamente con la capa (i), sino que se fija el extremo de evacuación sobre un soporte, que está enroscado con (i). Este soporte puede estar constituido por materiales usuales, por ejemplo por materiales sintéticos, por madera o, de manera preferente, puede estar constituido por metales usuales, de manera preferente está constituido por una construcción que dispone de taladros, a través de los cuales se conducen las roscas fijadas sobre (i) y, por ejemplo, se fijan por medio de tuercas correspondientes. De igual modo, el soporte presenta elementos de fijación para el extremo de evacuación, por ejemplo uniones por bayoneta, uniones roscadas o bordes con los cuales pueda sujetarse el extremo de evacuación con el soporte por medio de bandas elásticas. De manera especialmente preferente se fijará el extremo de evacuación sobre, al menos, tres puntos con el soporte para evitar una inclinación. De manera preferente se fijará, por lo tanto, un soporte al menos en tres roscas, que están fijadas en (i), se enroscan y se fijan sobre este soporte de la cabeza mezcladora. Los pernos pueden eliminarse por cerrado una vez acabado el elemento compuesto, por ejemplo sobre la superficie de (i).

El llenado de la cavidad comprendida entre (i) y (iii) puede llevarse a cabo con instalaciones de transporte usuales, preferentemente de manera continua, por ejemplo con máquinas de alta presión y de baja presión, de manera preferente con máquinas de alta presión. De manera preferente se lleva a cabo el llenado con una máquina de alta presión por medio de una o varias cabezas mezcladoras, de manera preferente por medio de una cabeza mezcladora, en la que se mezclan los componentes de partida. El llenado de la cavidad comprendida entre (i) y (iii) puede llevarse a cabo tanto en dirección vertical de (i) y (iii) así como también en la orientación horizontal que ya ha sido descrita y que es preferente, de (i) y de (iii).

Las capas (i) y (iii) pueden emplearse de manera preferente a modo de placas usuales de material sintético, de madera o, de manera preferente, a modo de placas metálicas, por ejemplo placas de hierro, de acero, de cobre y/o de aluminio, con los espesores de conformidad con la invención. Tanto (i) como también (iii) pueden emplearse en la fabricación de los elementos compuestos, de conformidad con la invención, recubiertas, por ejemplo recubiertas con una capa sellante, recubiertas con una capa de fondo, recubiertas con barniz y/o recubiertas con los materiales sintéticos usuales. De manera preferente (i) y (iii) se emplearán en estado no recubierto. Las superficies de (i) y de (iii) pueden chorrearse con arena o con bolas de acero, preferentemente con corindón o con granalla de hierro como paso previo a la fabricación de los elementos compuestos, para su limpieza y para aumentar la rugosidad superficial. Este chorreado puede llevarse a cabo según los procedimientos usuales, en los cuales el producto de chorreado choca, por ejemplo, bajo elevada presión sobre las superficies. Los aparatos adecuados para un tratamiento de este tipo pueden ser adquiridos en el comercio. Mediante este tratamiento de las superficies de (i) y de (iii), que se encuentran en contacto con (ii) tras la reacción de (a) con (b), se obtiene una adherencia claramente mejorada de (ii) sobre (i) y sobre (iii). El chorreado se llevará a cabo de manera preferente, inmediatamente antes de la introducción de los componentes para la obtención de (ii) en la cavidad comprendida entre (i) y (iii). Las superficies de (i) y de (iii), sobre las que debe adherirse (ii), están exentas, de manera preferente, de productos inorgánicos y/o de productos orgánicos, que reduzcan una adherencia, por ejemplo polvo, suciedad, aceites y grasas o productos conocidos en general a título de agentes para el desmoldeo.

ES 2 295 595 T3

De manera preferente, las capas (i) y (iii) están dispuestas de manera paralela. De manera preferente, los bordes laterales de la cavidad comprendida entre (i) y (iii), que se rellena con (ii), están obturados herméticamente, de manera preferente con láminas o con placas de material sintético, de papel o de metal, de manera especialmente preferente con placas de metal, que, por ejemplo, se pegan, se sueldan o se sobreprensan, de manera preferente se sueldan superficialmente y que pueden servir también, en caso dado, como distanciadores.

De manera preferente puede secarse la cavidad que debe ser rellenada. Esto ofrece la ventaja de que, especialmente, no intervengan en reacciones secundarias indeseadas los componentes líquidos a ser cargados, que sean reactivos frente al agua, por ejemplo los isocianatos. El secado, que tiene lugar de manera preferente inmediatamente antes del llenado, puede llevarse a cabo, por ejemplo por medio de aire caliente o por medio de aire a presión. De igual modo, puede secarse la cavidad, que debe ser rellenada, comprendida entre (i) y (iii) por medio de un calentamiento de (i) y/o de (iii) a una temperatura comprendida entre 20°C y 150°C durante un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 180 minutos. De manera preferente, puede secarse la cavidad que debe ser rellenada, comprendida entre (i) y (iii) por medio de una soplante, que haga pasar aire a través de orificios (iv) y (v) en (i) y/o (iii) a través de la cavidad, que debe ser rellenada, comprendida entre (i) y (iii).

De manera preferente, los orificios (iv) y (v) están constituidos por taladros en (i) y/o en (iii) con un diámetro comprendido entre 0,5 cm y 5,0 cm.

La cavidad, que se llena con los productos de partida para la obtención de (ii), comprendida entre (i) y (iii), no tiene que representar la cavidad total comprendida entre (i) y (iii). Tanto (i) como también (iii) pueden sobresalir en los bordes por encima de (ii), es decir que, únicamente se lleva a cabo en una zona parcial de (i) y de (iii) una unión de (i) a través de (ii) sobre (iii). A título de ejemplo, la cavidad comprendida entre (i) y (iii) puede cerrarse herméticamente como paso previo al llenado con los productos de partida de tal manera, que se encuentre el cierre hermético dentro de la cavidad rodeada por (i) y por (iii) y que sobresalgan los bordes de (i) y/o de (iii).

La potencia de transporte puede modificarse en función del volumen que debe ser llenado. Para garantizar un endurecimiento en profundidad homogéneo de (ii), se elegirán la potencia de transporte y la instalación de transporte de manera preferente de tal modo, que pueda ser llenada la cavidad, que debe ser llenada, en el transcurso de 0,5 hasta 20 minutos con los componentes para la obtención de (ii). De manera preferente, se trata de máquinas de baja presión o, de manera especialmente preferente, se trata de máquinas de alta presión, de manera preferente con dosificación mediante pistón, de manera especialmente preferente mediante dosificación con pistón axial, estando configurado, de manera preferente, el recipiente de depósito con dispositivo agitador y, de manera preferente, de tal modo que pueda ser calentado y, de manera preferente, que se presente en un circuito cerrado constituido por el recipiente de depósito-cabeza mezcladora-recipiente de depósito, estando comprendida, de manera preferente, la potencia de evacuación entre 0,1 y 3,0 kg/seg.

En el desarrollo de procedimientos de fabricación adecuados se ha observado que apenas puede evitarse como error un rebosamiento incontrolado de los componentes de partida líquidos para la obtención de (ii). Debido a la cantidad limitada por embolada, una pérdida incontrolada del material de partida para la obtención de (ii) conduce a un llenado incompleto de la cavidad comprendida entre (i) y (iii). Como consecuencia de la rápida reacción y de la adherencia muy buena de (ii) sobre (i) y sobre (iii) se generan, como consecuencia de un llenado incompleto, amplias regiones en el elemento compuesto, que no contienen (ii) y que tampoco pueden ser ya rellenas con los componentes de partida. Infelizmente, tales elementos compuestos tienen que ser rechazados. Para impedir una pérdida de componentes de partida, se ha revelado por lo tanto como ventajoso el que el molde que debe ser llenado sea verificado de una manera muy exacta en cuanto a su estanqueidad. De manera usual, las capas (i) y (iii) se fijan según una disposición adecuada, por ejemplo de manera paralela entre sí. La distancia se elegirá de manera usual de tal manera que la cavidad (R) comprendida entre (i) y (iii) presente un espesor comprendido entre 10 y 300 mm. La fijación de (i) y de (iii) puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante distanciadores, por ejemplo en molde o en un soporte adecuado. De manera usual, los bordes de la cavidad intermedia se estanqueizarán de tal manera, que la cavidad comprendida entre (i) y (iii) pueda ser llenada por completo ciertamente con el líquido o bien con los componentes de partida para la obtención de (ii), impidiéndose, sin embargo, un rebosamiento de los componentes de partida antes de que se verifique el llenado completo. La estanqueización puede llevarse a cabo por medio de láminas y/o de placas usuales de material sintético, de papel o de metal, que, por ejemplo, se pegan, se sueldan o se sobreprensan y que, en caso dado, pueden servir también como distanciadores. Esta estanqueización preferente no se refiere a los orificios preferentes (iv) y (v), que se han citado al principio. La verificación de la estanqueidad de (R) como paso previo al llenado con los componentes de partida se lleva a cabo, de manera preferente, mediante la medida de la diferencia de presión. Se entenderá por el concepto de medida de la diferencia de presión el hecho de que se trata de establecer una diferencia de presión entre la cavidad (R) y el medio circundante durante un período de tiempo determinado, por ejemplo el que se intenta alcanzar en (R) una depresión o una sobrepresión en relación con el medio circundante. Esto puede conseguirse por medio de las bombas de vacío usuales o de los compresores conocidos en general, que bombean aire o gas en la cavidad (R). Cuando pueda generarse una depresión o una sobrepresión estable en (R), esto indicará una cavidad suficientemente estanca, que puede ser cargada con los componentes de partida para la obtención de (ii). En este caso debe tenerse en consideración, de manera preferente, que los orificios (iv) o bien (v), que han sido previstos para el llenado de (R) con los componentes de partida o bien como orificios de ventilación o bien como orificios de rebosamiento para la evacuación de los componentes de partida en exceso, sean obturados herméticamente también, de manera provisional. En este caso uno de estos orificios al menos, puede servir, en caso dado, para conectar la bomba de vacío o el compresor con (R).

El molde, que debe ser llenado, está constituido, de manera preferente, por las capas (i) y (iii) indicadas, que se han dispuesto, de manera preferente, paralelamente entre sí, así como, de manera preferente, por obturaciones herméticas entre las capas (i) y (iii), que impidan un rebosamiento del líquido en el momento del rellanado. Por lo tanto, la capa (ii) está dispuesta de manera preferente, adherida entre las capas (i) y (iii).

De manera preferente, el líquido para la obtención de (ii) contiene (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos. La capa (ii) representa, por lo tanto, de manera preferente, productos de poliadicción de poliisocianato. En esta descripción se entenderá por los conceptos de “productos de partida” o “componentes de partida” especialmente (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, así como también, en caso dado, en tanto en cuanto se utilicen, (c) gases, (d) catalizadores, (e) agentes auxiliares y/o (f) agentes propulsores.

De manera preferente, se lleva a cabo la reacción de (a) con (b) para dar (ii) en presencia de un 1 hasta un 50% en volumen de gases (c). De manera preferente, se emplean polioles polímeros a título de (b). De manera preferente, se lleva a cabo la reacción de (a) con (b) en presencia de (f) agentes propulsores.

Los componentes de partida para la obtención de los productos de poliadicción de poliisocianato se mezclan usualmente a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C, de manera preferente comprendida entre 20 y 60°C y, como ya se ha descrito, se introducen en la cavidad comprendida entre (i) y (iii). La mezcla puede llevarse a cabo mecánicamente, por medio de un agitador o por medio de un husillo de agitación, pero, de manera preferente, puede llevarse a cabo por medio del principio de la contracorriente, usual en las máquinas a alta presión, según el cual los chorros de los componentes A y B se encuentran en la cabeza mezcladora respectivamente a presión elevada y se mezclan, pudiendo estar también subdividido el chorro de cada uno de los componentes. La temperatura de la reacción, es decir la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción toma un valor, en función del espesor del material, usualmente > 20°C, de manera preferente comprendido entre 50 y 150°C.

Los productos de poliadicción de poliisocianato (ii) de los elementos compuestos, fabricados de conformidad con la invención, presentan, de manera preferente, un módulo de elasticidad > 275 MPa en el intervalo de temperaturas comprendido entre -45 y +50°C (según la norma DIN 53 457), una adhesión con respecto a (i) y (iii) > 4 MPa (según la norma DIN 53 530), una dilatación > 30% en el intervalo de temperaturas comprendido entre -45 y +50°C (según la norma DIN 53 504), una resistencia a la tracción > 20 MPa (según la norma DIN 53 504) y una resistencia a la compresión > 20 MPa (según la norma DIN 53 421).

La fabricación de los elementos compuestos, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo de tal manera que se preparan entre (i) y (iii) productos de poliadicción de poliisocianato (ii), usualmente poliuretanos, que pueden presentar, en caso dado, estructuras de urea y/o de isocianurato, mediante la reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, en caso dado en presencia de agentes propulsores (f), entre un 1 y un 50% en volumen, referido al volumen de los productos de poliadicción de poliisocianato, al menos de un gas (c), (d) catalizadores y/o (e) agentes auxiliares, adhiriéndose de manera preferente (ii) sobre (i) y sobre (iii). La obtención de tales productos de poliadicción de poliisocianato (ii) ha sido descrita en múltiples ocasiones.

Los productos de partida (a), (b), (c), (d), (e) y (f) en el procedimiento, de conformidad con la invención, se describen a continuación a título de ejemplo:

Como isocianatos (a) entran en consideración los isocianatos, de manera preferente los diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en sí conocidos, que pueden haber sido convertidos con biuret y/o con isocianurato, en caso dado, según los procedimientos conocidos en general. En particular pueden citarse, a título de ejemplo: los alquilendiisocianatos con 4 hasta 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como el 1,12-dodecanodiisocianato, el 2-etil-tetrametilendiisocianato-1,4, el 2-metilpentametilendiisocianato-1,5, el tetrametilendiisocianato-1,4, el lisinaésterdiisocianato (LDI), el hexametilendiisocianato-1,6 (HDI), el ciclohexano-1,3-diisocianato y/o el 1,4-diisocianato, el 2,4- y el 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, el 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato, el 2,2'-diciclohexilmetanodiisocianato y el 2,4'-diciclohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), el 2,4-tolulendiisocianato y/o el 2,6-tolulendiisocianato (TDI), el 4,4'-difenilmetanodiisocianato, el 2,4'-difenilmetanodiisocianato y/o el 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI), los poliisocianatos de polifenilpolimetileno y/o mezclas que contengan, al menos, dos de los isocianatos citados. De igual modo, pueden emplearse en el procedimiento, de conformidad con la invención, los diisocianatos y/o los poliisocianatos que contengan grupos éster, urea, alofanato, carbodiimida, uretodiona y/o uretano. De manera preferente se emplearán el 2,4'-MDI, el 2,2'-MDI y/o el 4,4'-MDI y/o los poliisocianatos de polifenilpolimetileno, de manera especialmente preferente las mezclas que contengan poliisocianatos de polifenilpolimetileno y, al menos, uno de los isómeros del MDI.

Como compuestos reactivos frente a los isocianatos (b) pueden emplearse, por ejemplo, compuestos que presenten como grupos reactivos frente a los isocianatos, grupos hidroxilo, tiol y/o grupos amino primarios y/o secundarios y que presenten, de manera usual, un peso molecular comprendido entre 60 y 10.000 g/mol, por ejemplo polioles elegidos entre el grupo de los polímerpolioles, poliéterpolialcoholes, poliésterpolialcoholes, politioéterpolioles, poliacetales que contengan grupos hidroxilo y policarbonatos alifáticos que contengan grupos hidroxilo o mezclas formadas por, al menos, dos de los polioles citados. Estos compuestos presentan, usualmente, una funcionalidad frente a los isocianatos comprendida entre 2 y 6 y un peso molecular comprendido entre 400 y 8.000 y son conocidos, en general, por el técnico en la materia.

A título de ejemplo entran en consideración como poliéterpolialcoholes aquellos compuestos que pueden ser obtenidos, según la tecnología conocida, mediante la adición de óxidos de alquileo, por ejemplo de tetrahidrofurano, de óxido de 1,3-propileno, de óxido de 1,2-butileno o bien de óxido de 1,3-butileno, de óxido de estireno y, de manera preferente, de óxido de etileno y/o de óxido de 1,2-propileno sobre sustancias iniciadoras usuales. Como sustancias iniciadoras pueden emplearse, por ejemplo, los compuestos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos conocidos que contengan, al menos uno, de manera preferente entre 2 y 4 grupos hidroxilo y/o que contengan al menos uno, preferentemente entre 2 y 4 grupos amino. A título de ejemplo pueden emplearse como sustancias iniciadoras el etanodiol, el dietilenglicol, el 1,2-propanodiol o bien el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, la glicerina, el trimetilolpropano, el neopentilglicol, los azúcares, por ejemplo la sacarosa, la pentaeritrita, el sorbitol, la etilendiamina, la propanodiamina, la neopentanodiamina, la hexametilendiamina, la isofoforonadiazina, el 4,4'-diaminodihidroximetano, la 2-(etilamino)etilamina, la 3-(metilamino)propilamina, la dietilentriamina, la dipropilentriamina y/o la N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina.

Los óxidos de alquileo pueden emplearse individualmente, sucesivamente de manera alternativa o en forma de mezclas. De manera preferente se emplearán aquellos óxidos de alquileo que conduzcan a grupos hidroxilo primarios en el poliol. De manera especialmente preferente se emplearán como polioles, aquellos que han sido alcoxilados con óxido de etileno después de la alcoxilación y que, por lo tanto, presentan grupos hidroxilo primarios.

Como polioles polímeros, que constituyen una clase especial de los poliéterpolioles, pueden emplearse en general los compuestos conocidos por la química de los poliuretanos, preferentemente los polioles de injerto de estireno-acrilonitrilo. Precisamente el empleo de los polioles polímeros puede reducir considerablemente la contracción de los productos de poliadición de poliisocianato, por ejemplo del poliuretano y, de este modo, pueden conducir a una adherencia mejorada de (ii) sobre (i) y sobre (iii). En caso dado pueden emplearse como otras medidas para reducir la contracción, de manera preferente agentes propulsores (f) y/o gases (c). Los poliésterpolioles adecuados pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 hasta 12 átomos de carbono, de manera preferente a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 hasta 6 átomos de carbono, y a partir de alcoholes polivalentes, preferentemente de dioles, con 2 hasta 12 átomos de carbono, de manera preferente con 2 hasta 6 átomos de carbono. Los poliésterpolioles tienen, de manera preferente, una funcionalidad comprendida entre 2 y 4, de manera especial comprendida entre 2 y 3, y tienen un peso molecular comprendido entre 480 y 3.000, de manera preferente comprendido entre 600 y 2.000 y, de manera especial, comprendido entre 600 y 1.500.

Los elementos compuestos, de conformidad con la invención, se fabrican, de manera preferente, mediante el empleo de los poliéterpolialcoholes a título de componente (b) para la reacción con los isocianatos, de manera conveniente aquellos con una funcionalidad media frente a los isocianatos comprendida entre 1,5 y 8, de manera preferente comprendida entre 2 y 6 y con un peso molecular comprendido entre 400 y 8.000.

El empleo de los poliéterpolialcoholes ofrece considerables ventajas debido a que los productos de poliadición de poliisocianato tienen una estabilidad mejorada frente a la disociación hidrolítica y debido a que presentan una viscosidad menor respectivamente en comparación con lo poliésterpolialcoholes. La estabilidad mejorada frente a la hidrólisis es especialmente ventajosa en el caso de la utilización en la construcción de buques. La menor viscosidad de los poliéterpolialcoholes y de la mezcla de la reacción para la obtención de (ii), que contiene los poliéterpolialcoholes, posibilita un llenado más rápido y más sencillo de la cavidad comprendida entre (i) y (iii) con la mezcla de la reacción para la fabricación de los elementos compuestos. Como consecuencia de las dimensiones considerables, especialmente de las piezas de construcción en el caso de la construcción de buques son considerablemente ventajosos los líquidos de baja viscosidad.

Como compuestos, reactivos frente a los isocianatos, pueden emplearse además, junto a los compuestos citados con un peso molecular usual comprendido entre 400 y 8.000, en caso dado dioles y/o trioles con pesos moleculares comprendidos entre 60 y < 400 a título de agentes prolongadores de las cadenas y/o a título de agentes reticulantes en el procedimiento de conformidad con la invención. Sin embargo, para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo de la dureza, puede revelarse ventajosa la adición de agentes prolongadores de las cadenas, de agentes reticulantes o, en caso dado, incluso de mezclas de los mismos. Los agentes prolongadores de las cadenas y/o los agentes reticulantes presentan, de manera preferente, un peso molecular comprendido entre 60 y 300. A título de ejemplo entran en consideración los dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 hasta 14, de manera preferente con 4 hasta 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el etilenglicol, el propanodiol-1,3, el decanodiol-1,10, el o-, el m-, el p-dihidroxidihidroximetano, el dietilenglicol, el dipropilenglicol y, de manera preferente, el butanodiol-1,4, el hexanodiol-1,6 y la bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, los trioles, tales como el 1,2,4-trihidroxi-ciclohexano, el 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, la glicerina y el trimetilolpropano, los óxidos de polialquileo de bajo peso molecular, que contienen grupos hidroxilo a base de óxido de etileno y/o de óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o los trioles precedentemente citados como moléculas iniciadoras y/o diaminas tales como, por ejemplo, la dietiltoluenodiamina y/o la 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina.

En tanto en cuanto encuentren aplicación los agentes prolongadores de las cadenas, los agentes reticulantes o las mezclas de los mismos para la obtención de los productos de poliadición de poliisocianato, éstos se emplearán, de manera conveniente, en una cantidad comprendida entre 0 y un 30% en peso, de manera preferente comprendida entre un 1 y un 30% en peso, referido al peso de los compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos, empleados en total.

De igual modo, pueden emplearse a título de (b) los ácidos carboxílicos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos para la optimización del desarrollo del endurecimiento en el momento de la obtención de (ii). Ejemplos de tales ácidos carboxílicos son el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido succínico, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido cítrico, el ácido benzoico, el ácido salicílico, el ácido fenilacético, el ácido ftálico, el ácido toluenosulfónico, los derivados de los ácidos citados, los isómeros de los ácidos citados y las mezclas arbitrarias de los ácidos citados. La proporción en peso de estos ácidos puede estar comprendida entre 0 y un 5% en peso, de manera preferente entre un 0,2 y un 2% en peso, referido al peso total de (b). Con el empleo de los poliéterpolialcoholes iniciados con aminas puede mejorarse además el comportamiento al endurecimiento en profundidad de la mezcla de la reacción para la obtención de (ii). De manera preferente, se emplearán los compuestos (b), igual que los otros componentes para la obtención de (ii), con un contenido en agua tan pequeño como sea posible, para evitar la formación de dióxido de carbono mediante la reacción del agua con los grupos isocianato.

Como componente (c) para la obtención de (ii) pueden emplearse compuestos conocidos en general, que presenten un punto de ebullición, a una presión de 1 bar, menor que (es decir a temperaturas por debajo de) -50°C, por ejemplo el aire, el dióxido de carbono, el nitrógeno, el helio y/o el neón. De manera preferente se empleará el aire. El componente (c) es, de manera preferente, inerte frente al componente (a), de manera especialmente preferente es inerte frente a los componentes (a) y (b), es decir que apenas puede detectarse, de manera preferente no puede detectarse una reactividad de los gases frente a (a) y frente a (b). El empleo del gas (c) se diferencia básicamente del empleo de los agentes propulsores usuales para la obtención de los poliuretanos espumados. Mientras que los agentes propulsores (f) usuales se emplean en estado líquido (o son solubles en un pequeño porcentaje en el componente polioliol, en el caso de los agentes propulsores físicos en estado gaseoso) y se evaporan durante la reacción bien debido al desprendimiento de calor o bien se desprende dióxido de carbono gaseoso en el caso del agua, debido a la reacción con los grupos isocianato, en la presente invención se emplea el componente (c) de manera preferente ya en estado gaseoso en forma de aerosol por ejemplo en el componente polioliol.

Como catalizadores (d) pueden emplearse compuestos conocidos en general, que aceleren en gran medida la reacción de los isocianatos con los compuestos reactivos frente a los isocianatos, empleándose, de manera preferente, un contenido total en catalizador comprendido entre un 0,001 y un 15% en peso, de manera especial comprendido entre un 0,05 y un 6% en peso, referido al peso de los compuestos reactivos frente a los isocianatos, empleados en total. A título de ejemplo pueden emplearse los compuestos siguientes: la trietilamina, la tributilamina, la dimetilbencilamina, la dicitclohexilmetilamina, la dimetilciclohexilamina, el N,N,N',N'-tetrametil-diaminodietiléter, la bis-(dimetilaminopropil)-urea, la N-metil-morfolina o bien la N-etilmorfolina, la N-ciclohexilmorfolina, la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, la N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, la N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, la pentametildietilendiamina, la dimetilpiperazina, la N-dimetilaminoetilpiperidina, el 1,2-dimetilimidazol, el 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, el 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y los compuestos de alcanolamina, tales como la trietanolamina, la triisopropanolamina, la N-metil-dietanolamina y la N-etil-dietanolamina, el dimetilaminoetanol, el 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, las N,N',N''-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo la N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, el cloruro ferroso(II), el cloruro de cinc, el octoato de plomo y, de manera preferente, las sales de estaño tales como el dioctoato de estaño, el dietilhexoato de estaño, el dilaurato de dibutilestano y/o el mercaptido de dibutildilaurilestano, la 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, los hidróxidos de tetraalquilamonio, tal como el hidróxido de tetrametilamonio, los hidróxidos alcalinos, tal como el hidróxido de sodio, los alcoholatos alcalinos, tales como el metilato de sodio y el isopropilato de potasio, y/o las sales alcalinas de los ácidos grasos de cadena larga con 10 hasta 20 átomos de carbono y, en caso dado, grupos OH situados lateralmente.

Se ha revelado como muy ventajoso el que la obtención de (ii) se lleve a cabo en presencia de (d) para acelerar la reacción.

La mezcla de la reacción para la obtención de los productos de poliadición de poliisocianato (ii) pueden contener, en caso dado, agentes auxiliares (e). A título de ejemplo pueden citarse materiales de carga, sustancias tensioactivas, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la llama, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungicida, bacteriostático y estabilizantes de la espuma.

Como sustancias tensioactivas entran en consideración, por ejemplo, aquellos compuestos que sirven para favorecer la homogeneización de los productos de partida y, en caso dado, son adecuados también para regular la estructura de los materiales sintéticos. A título de ejemplo pueden citarse los emulsionantes, tales como las sales de sodio de los sulfatos del aceite de ricino o de los ácidos grasos así como las sales de los ácidos grasos con aminas, por ejemplo la dietilamina del ácido oleico, la dietanolamina del ácido esteárico, la dietanolamina del ácido ricinoleico, las sales de los ácidos sulfónicos, por ejemplo las sales alcalinas o de amonio de los ácidos dodecibencenosulfónicos o de los ácidos dinaftilmetanodisulfónicos y el ácido ricinoleico. Las sustancias tensioactivas se emplearán, de manera usual, en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 5% en peso, referido al 100% en peso de los compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos, empleados en total.

Los agentes protectores contra la llama adecuados son, por ejemplo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de tris-(2-cloroetilo), el fosfato de tris-(2-cloropropilo), el fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), el fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), el etilendifosfato de tetraquis-(2-cloroetilo), el metanofosfonato de dimetilo, el éster de dietilo del ácido dietanolaminometilfosfónico así como los polioles protectores contra la llama, que contienen halógeno, usuales en el comercio. Además de los fosfatos substituidos por halógeno, ya citados, pueden emplearse, también, agentes protectores contra la llama inorgánicos u orgánicos, tales como el fósforo rojo, el oxihidrato de aluminio, el trióxido de

ES 2 295 595 T3

antimonio, el óxido de arsénico, el polifosfato de amonio y el sulfato de calcio, el grafito expandido o los derivados del ácido cianúrico, tal como por ejemplo la melamina, o mezclas constituidas por al menos dos agentes protectores contra la llama, tales como por ejemplo los polifosfatos de amonio y la melamina así como, en caso dado, el almidón de maíz o el polifosfato de amonio, la melamina y el grafito expandido y/o, en caso dado, poliésteres aromáticos para

5 ignifugar los productos de poliadición de poliisocianato. En general se ha revelado como conveniente emplear entre un 5 y un 50% en peso, de manera preferente entre un 5 y un 25% en peso de los agentes protectores contra la llama, citados, referido al peso de los compuestos reactivos frente a los isocianato, empleados en total.

Como materiales de carga, especialmente como materiales de carga con acción de refuerzo, pueden emplearse los

10 materiales de carga orgánicos e inorgánicos, los agentes de refuerzo, los agentes para aumentar el peso específico, los agentes para mejorar el comportamiento al desgaste por rozamiento en las pinturas de aplicación a brocha, los agentes de recubrimiento, etc., usuales, en sí conocidos. En particular deben citarse, a título de ejemplo: los materiales de carga inorgánicos tales como los minerales del tipo silicato, por ejemplo los silicatos estratificados tales como la antigorita, la serpentina, la hornablenda, los anfíbolos, la crisotila y el talco, los óxidos metálicos tales como el caolín, los óxidos

15 de aluminio, los óxidos de titanio y los óxidos de hierro, las sales metálicas tales como las cretas, el espatoso pesado y los pigmentos inorgánicos, tales como el sulfuro de cadmio y el sulfuro de cinc, así como el vidrio y similares. De manera preferente se emplearán el caolín (China Clay), el silicato de aluminio y los coprecipitados constituidos por sulfato de bario y por silicato de aluminio así como los minerales naturales y sintéticos en forma de fibras tal como la wollastonita, las fibras metálicas y de vidrio de pequeña longitud. Como materiales de carga orgánicos entran en

20 consideración, por ejemplo: los carbonos, la melamina, el colofonio, las resinas de ciclopentadienilo y los polímeros de injerto así como las fibras de celulosa, las fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y, especialmente, las fibras de carbono. Los materiales de carga inorgánicos y orgánicos pueden emplearse individualmente o como mezclas.

De manera preferente se emplea para la obtención de (ii) entre un 10 y un 70% en peso de materiales de carga, referido al peso de (ii), a título de (e) agentes auxiliares. Como materiales de carga se emplean, de manera preferente, el talco, el caolín, el carbonato de calcio, el espatoso pesado, las fibras de vidrio y/o microesferas de vidrio. El tamaño de las partículas de los materiales de carga se elegirá, de manera preferente, de tal manera que no se impida la introducción de los componentes para la obtención de (ii) en la cavidad comprendida entre (i) y (iii). De manera especialmente

30 preferente los materiales de carga presentan un tamaño de partícula < 0,5 mm.

Los materiales de carga se emplearán, de manera preferente, en mezclas con los componentes polioli en la reacción para la obtención de los productos de poliadición de poliisocianato.

Los materiales de carga pueden servir para reducir el mayor coeficiente térmico de dilatación de los productos de poliadición de poliisocianato por ejemplo en comparación con el acero y, de este modo, adaptarse al acero. Esto es especialmente ventajoso para una unión rígida persistente entre las capas (i), (ii) y (iii), puesto que, de este modo, se presentan menores tensiones entre las capas bajo sollicitación térmica.

35

De manera preferente se emplearán para la obtención de (ii) a título de (e) los estabilizantes de la espuma usuales, que pueden obtenerse en el comercio y que son conocidos en general por el técnico en la materia, por ejemplo los copolímeros bloque conocidos en general de polisiloxano-polioxilquileno, por ejemplo el producto Tegostab 2219 de la firma Goldschmidt. La proporción de estos estabilizantes de la espuma en el momento de la obtención de (ii) está comprendida entre un 0,001 y un 10% en peso, de forma especialmente preferente está comprendida entre un

40 0,01 y un 10% en peso, de forma particular está comprendida entre un 0,01 y un 2% en peso, referido al peso de los componentes (b), (e) y, en caso dado, (d), empleados para la obtención de (ii). El empleo de estos estabilizantes de la espuma hace que se establezca el componente (c) en la mezcla de la reacción para la obtención de (ii).

45

Como agentes propulsores (f) pueden emplearse los agentes propulsores conocidos en general en la química de los poliuretanos, por ejemplo agentes propulsores físicos y/o químicos. Tales agentes propulsores físicos presentan, en general, un punto de ebullición, a una presión de 1 bar, mayor que (es decir a temperaturas por encima de) -50°C. Ejemplos de los agentes propulsores físicos son, por ejemplo, los productos FCKW, HFCKW, HFKW, los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos cicloalifáticos, respectivamente, por ejemplo, con 4 hasta 6 átomos de carbono o mezclas de estos productos, por ejemplo el triclorofluórometano (punto de ebullición 24°C), el clorodifluórometano (punto de ebullición -40,8°C), el diclorofluóretano (punto de ebullición 32°C), el clorodifluóretano (punto de ebullición -9,2°C), el diclorotrifluóretano (punto de ebullición 27,1°C), el tetrafluóretano (punto de ebullición -26,5°C), el hexafluorbutano (punto de ebullición 24,6°C), el iso-pentano (punto de ebullición 28°C), el n-pentano (punto de ebullición 36°C), el ciclopentano (punto de ebullición 49°C).

50

55

Como agentes propulsores químicos, es decir como agentes propulsores que forman productos gaseosos como consecuencia de una reacción, por ejemplo con los grupos isocianato, entran en consideración, por ejemplo, el agua, los compuestos que contengan agua de hidratación, los ácidos carboxílicos, los alcoholes terciarios, por ejemplo el t-butanol, los carbamatos, por ejemplo los carbamatos descritos en la publicación EP-A 1000955, de manera especial en la página 2, líneas 5 hasta 31 así como en la página 3, líneas 21 hasta 42, los carbonatos, por ejemplo el carbonato de amonio y/o el hidrógenocarbonato de amonio y/o el carbamato de guanidina.

60

65

De manera preferente se emplearán el agua y/o los carbamatos como agentes propulsores (f).

ES 2 295 595 T3

De manera preferente, se emplearán los agentes propulsores (f) en una cantidad que sea suficiente para obtener las densidades preferentes de (ii) comprendidas entre 350 y 1.200 kg/m³. Esto puede determinarse por medio de simples experimentos de rutina, que son conocidos en general por el técnico en la materia. De manera especialmente preferente, los agentes propulsores (f) se emplearán en una cantidad comprendida entre un 0,05 y un 10% en peso, de manera especial comprendida entre un 0,1 y un 5% en peso, referido respectivamente al peso total de los productos de poliadición de poliisocianato.

El peso de (ii) corresponde, por definición, al peso de los componentes (a), (b) y, en caso dado, (c), (d), (e) y/o (f) empleados para la obtención de (ii).

Para la obtención de los productos de poliadición de poliisocianato, de conformidad con la invención, se harán reaccionar los isocianatos y los compuestos reactivos frente a los isocianatos en cantidades tales que la relación equivalente entre los grupos NCO de los isocianatos (a) y la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los compuestos reactivos frente a los isocianatos (b) y, en caso dado, (f), sea de 0,85 hasta 1,25:1, de manera preferente de 0,95 hasta 1,15:1 y, de manera especial, de 1 hasta 1,05:1. Cuando (ii) contenga enlazados grupos isocianurato, al menos en parte, se empleará, de manera usual, una relación entre los grupos NCO y la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de 1,5 hasta 60:1, de manera preferente de 1,5 hasta 8:1.

Los productos de poliadición de poliisocianato se preparan, de manera usual, según el procedimiento de una sola etapa (one shot) o según el procedimiento de prepolimerización por ejemplo con ayuda de técnicas a alta presión o de técnicas a baja presión.

Se ha revelado como especialmente ventajoso trabajar según el procedimiento de dos componentes y reunir los compuestos reactivos frente a los isocianatos (b), en caso dado los agentes propulsores (f) y, en caso dado, los catalizadores (d) y/o los agentes auxiliares (e) en el componente (A) (componente polioli) y, de manera preferente, mezclarlos íntimamente entre sí y emplear como componente (B) los isocianatos (a).

El componente (c) puede añadirse a la mezcla de la reacción, que contiene (a), (b) y, en caso dado, (f), (d) y/o (e), y/o a los componentes individuales, ya descritos (a), (b), (A) y/o (B). El componente, que se mezcla con (c), se presenta usualmente en estado líquido. De manera preferente se mezclarán los componentes en el componente (b).

La mezcla de los componentes correspondientes con (c) puede llevarse a cabo según procedimientos conocidos en general. A título de ejemplo, (c) puede alimentarse a los componentes correspondientes por medio de instalaciones de carga conocidas en general, por ejemplo instalaciones de carga con aire, de manera preferente bajo presión, por ejemplo a partir de un recipiente a presión o comprimido por medio de un compresor, por ejemplo por medio de una tobera. De manera preferente se lleva a cabo un amplio removido de los componentes correspondientes con (c), de tal manera que, las burbujas de gas de (c) en los componentes usualmente líquidos presenten, de manera preferente, un tamaño comprendido entre 0,0001 y 10, de manera especialmente preferente comprendido entre 0,0001 y 1 mm.

El contenido en (c) en la mezcla de la reacción para la obtención de (ii) puede determinarse en el conducto de reciclo de la máquina a alta presión con dispositivos de medición, conocidos en general, por medio de la densidad de la mezcla de la reacción. El contenido en (c) en la mezcla de la reacción puede regularse mediante una unidad de control, de manera preferente automática, tomándose como base esta densidad. La densidad de los componentes puede determinarse en línea y regularse durante la circulación usual del material a través de la máquina incluso en el caso de velocidades de circulación muy pequeñas.

Los elementos compuestos, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, encuentran aplicación, ante todo, en aquellos sectores en los cuales se requieran elementos de construcción, que soporten grandes fuerzas, por ejemplo como piezas de construcción en la construcción de buques, por ejemplo en cascos de buques, por ejemplo en cascos dobles de buques con una pared externa y con una pared interna, y en cubiertas de bodegas, en paredes de bodegas, en trampillas de carga o en construcciones civiles, por ejemplo en puentes o como elementos de construcción en la construcción de casas, especialmente en edificios altos.

Los elementos compuestos, de conformidad con la invención, no deben ser confundidos con los elementos sándwich, clásicos, que contienen como núcleo una espuma dura de poliuretano y/o una espuma dura de poliisocianurato y que usualmente se emplean para el aislamiento térmico. Tales elementos sándwich, conocidos, no serían adecuados para los campos de aplicación citados debido a que su capacidad para soportar cargas mecánicas es comparativamente menor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de elementos compuestos, que presentan la siguiente estructura estratificada:

- (i) desde 2 mm hasta 20 mm de metal, de material sintético o de madera,
- (ii) desde 10 mm hasta 300 mm de material sintético,
- (iii) desde 2 mm hasta 20 mm de metal, de material sintético o de madera,

caracterizado porque se cargan los productos de partida, en estado líquido, para la obtención de (ii) en, al menos, dos etapas, en la cavidad comprendida entre (i) y (iii), presentando la cavidad, que debe ser rellenada en el último proceso de llenado, un volumen comprendido entre $0,1 \text{ m}^3$ y $1,5 \text{ m}^3$ y siendo la altura de la cavidad, que debe ser rellenada, menor que 25 mm y estando orientadas de manera horizontal las capas (i) y (iii) y presentando una desviación con respecto al plano horizontal respectivamente menor que $0,5^\circ$.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en cada proceso de llenado se incorporan desde $0,1 \text{ m}^3$ hasta $1,5 \text{ m}^3$ de los componentes de partida líquidos para la obtención de (ii) y el nivel de carga en cada proceso de llenado es menor que 25 mm.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo un llenado del proceso de llenado subsiguiente solamente cuando los componentes de partida hayan reaccionado para dar el producto sintético (ii) de tal manera que no se mezclen entre sí los componentes de partida líquidos de ambos procesos de llenado.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cavidad que debe ser rellenada presenta una anchura comprendida entre 0,5 m y 4 m, una longitud comprendida entre 1 m y 12 m y una altura, es decir una distancia entre las capas (i) y (iii), comprendida entre 20 mm y 150 mm.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque (ii) representa productos de poliadición de poliisocianato que pueden ser obtenidos mediante la reacción de los productos de partida (a) constituidos por isocianato y (b) constituidos por compuestos reactivos frente a los isocianatos.

6. Elemento compuesto que puede ser obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Buques o construcciones que contienen elementos compuestos según la reivindicación 6.