

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 889**

51 Int. Cl.:

B05C 5/02 (2006.01)

B29C 44/46 (2006.01)

B29C 31/04 (2006.01)

B29C 48/305 (2009.01)

B29C 48/695 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008 E 14152154 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 2735375**

54 Título: **Uso de tubos para la dispensación de materiales de inicio líquidos para espumas duras a base de isocianato para fabricar elementos compuestos con base en espumas a base de isocianato**

30 Prioridad:

17.12.2007 EP 07150059

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

08.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHÖN, LARS;
FABISIAK, ROLAND;
HENSIEK, RAINER;
HUNTEMANN, PETER;
VIERECK, RÜDIGER;
THOMAS, MARIA y
SCHAPER, BERND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 817 889 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

Uso de tubos para la dispensación de materiales de inicio líquidos para espumas duras a base de isocianato para fabricar elementos compuestos con base en espumas a base de isocianato

5 La invención se refiere a un método para producir elementos compuestos de al menos una capa de cubierta y una mezcla de reacción que forma espuma, la cual se aplica sobre la capa cubierta inferior por medio de al menos un tubo provisto con orificios.

10 La producción de elementos compuestos, principalmente de capas de cubierta metálicas y un núcleo de espumas a base de isocianato, casi siempre espumas de poliuretano (PUR) o de poliisocianurato (PIR), también denominados con frecuencia elementos sándwich, se practica en la actualidad a gran escala en sistemas de banda doble que funcionan continuamente. Junto a los elementos sándwich para el aislamiento que requieren los dispositivos de refrigeración, los elementos para el diseño de fachadas de los más diversos edificios adquieren cada vez más importancia. Además de las chapas de acero recubiertas, como capas de cubierta, también se emplean chapas de acero inoxidable, cobre o aluminio. Principalmente en los elementos de fachada, la estructura superficial del límite entre la espuma y la capa de cubierta desempeña un papel decisivo. Por las más diversas razones, en la producción de los elementos de sándwich muchas veces se llega a inclusiones de aire indeseadas, llamadas sopladuras, entre la 15 capa de cubierta inferior y la espuma a base de isocianato, estas inclusiones de aire entre la chapa y la espuma, particularmente en cambios fuertes de temperatura y en el caso de matices oscuros de colores de la capa de cubierta en la aplicación como elemento de fachada pueden conducir a abolladuras de la chapa y hacer que la fachada tenga un aspecto desagradable.

20 Además, se reduce la adhesión entre la espuma de aislamiento y la capa de cubierta inferior. Es frecuente el caso en que la capa de cubierta inferior en los elementos de sándwich presenta la peor adhesión, determinada en un ensayo de tracción. Además, en las construcciones usuales, producidas por medio de elementos de sándwich, la parte inferior de la chapa es el lado externo de la fachada, de modo que se somete a condiciones extremas tales como la temperatura y efectos de succión y por lo tanto se somete a mayor estrés que el lado superior del elemento de sándwich, lo que puede conducir a un desprendimiento de la espuma de la chapa metálica y de esta manera también a abolladuras.

30 Por lo tanto, es necesario encontrar un método que minimice de manera duradera, o impida completamente la formación de sopladuras en la superficie de espumas rígidas a base de isocianato y funcione también en circunstancias externas adversas del proceso de producción. El método debe ser capaz de emplearse de manera continua o discontinua. Un procedimiento discontinuo puede considerarse, por ejemplo, durante las operaciones de arranque de la banda doble y en el caso de elementos compuestos producidos por medio de prensas que funcionan de modo discontinuo. Una aplicación continua se efectúa al emplear equipos de bandas dobles.

35 En el caso del método de banda doble del estado de la técnica, la mezcla de reacción se prepara a máquina o con tecnología de alta o de baja presión y se aplica por medio de rastrillos oscilantes para vertido sobre la capa de cubierta inferior. En este caso, el rastrillo está parado en dirección del movimiento de la banda y oscila sobre la anchura del elemento. Lo desventajoso de este tipo de aplicación es que en un solapamiento doble requerido sobre la mezcla de reacción ya aplicada, se aplica nuevo material de modo que se presenta una mezcla con diferentes estados de reacción. Esto último conduce a que la superficie resultante de la espuma no crece uniformemente y como consecuencia se incluye aire al introducir la capa de cubierta superior. Esta desventaja es tanto más ostensible cuanto más pequeño sea el tiempo entre la aplicación de la mezcla de reacción y el comienzo de la reacción de espumado. La velocidad de la banda doble que funciona continuamente se limita por la velocidad de oscilación máxima posible del cabezal de mezcla. Una desventaja adicional es que a medida que se incrementa la oscilación, se aplica más mezcla de reacción en la región del borde y menos en la región del medio de la capa de cubierta.

45 En un método de corrida rápida alternativo, la mezcla de reacción se aplica mediante aplicación con dedos múltiples sobre la capa de cubierta inferior, en cuyo caso también se incluyen burbujas de aire en la mezcla de reacción y de esta manera solamente pueden producirse superficies afectadas con sopladuras. Adicionalmente, en este método de aplicación la mezcla de reacción tiene que esparcirse lateralmente por regiones más grandes de modo que se forman zonas de sopladuras más grandes en la capa de cubierta inferior y superior, especialmente en las regiones más exteriores antes que las corrientes individuales de la aplicación de dedos múltiples fluyan la una en la otra. Además, en la zona en la que las corrientes de la aplicación de dedos múltiples fluyen una en la otra, con frecuencia puede reconocerse un surco o al menos un defecto visible de la espuma.

55 Para aliviar esta deficiencia, en la DE 197 41 523 se propone soplar aire sobre la mezcla de espuma aún capaz de fluir después de aplicar la mezcla de reacción líquida para la espuma rígida sobre la capa de cubierta. De esta manera, la superficie de la mezcla de reacción debe volverse tersa y debe reducirse la inclusión de burbujas de aire. Lo desventajoso en este caso es, por un lado, que el soplado de aire representa un paso adicional del proceso. Además, la corriente de aire puede conducir a la formación de una acumulación de la mezcla de reacción, lo cual también provoca una superficie irregular.

- 5 La JP 2006 142125 describe un método para producir cuerpos compuestos de dos capas de cubierta y una espuma rígida a base de isocianato, en cuyo caso la materia prima para la espuma rígida se aplica sobre una capa de cubierta y la aplicación de la materia prima se efectúa por medio de un tubo, en cuyo caso la introducción de los componentes de inicio para la espuma rígida se efectúa desde un extremo del tubo y el tubo tiene orificios; la longitud de los orificios disminuyen desde el punto de introducción hacia el extremo del tubo. En este caso el tubo puede estar fijo o moverse oscilando sobre la superficie que va a recibir la carga.
- El documento US 4 572 435 A describe otro método para la producción de cuerpos compuestos a partir de dos capas de cobertura y una espuma dura a base de isocianato, en el que el material de inicio para la espuma dura es aplicado en una capa de cubierta.
- 10 Fue objetivo de la presente invención encontrar un proceso de aplicación de una mezcla de reacción para espuma rígida a base de isocianato, en particular un sistema PUR o un sistema PIR, sobre una chapa de metal horizontal u otra capa de cubierta externa flexible o rígida que se transporta horizontalmente de modo continuo, tal como es usual para la producción de elementos sándwich mediante una banda doble que opera continuamente. La intención era que en comparación con el estado de la técnica esto condujera a una estructura superficial mejorada de la espuma sobre la capa de cubierta inferior y principalmente para evitar sopladuras. Además, el método debería conducir a una adhesión mejor entre la capa de cubierta y la espuma rígida. Principalmente, la superficie de la espuma aplicada debería ser uniforme. El método debería ser adecuado ante todo para sistemas de inicio rápido, en cuyo caso deberían evitarse las desventajas de la carga con dedos múltiples y de la aplicación con el rastrillo oscilante.
- 15 De manera sorprendente, el objetivo pudo lograrse aplicando la mezcla de reacción sobre la capa de cubierta inferior b) por medio de un tubo c) provisto de orificios, parado fijo, ubicado en paralelo y en ángulo recto a la dirección del movimiento hacia la capa de cubierta d), en lo sucesivo también denominado rastrillo de vertido.
- Es objeto de la invención un uso de tubos para la aplicación de materiales de inicio líquidos para espumas rígidas a base de isocianato, sobre una capa de cubierta que se mueve continuamente, para la producción de cuerpos compuestos, en el que los tubos exhiben orificios con un diámetro y una longitud, en el que la longitud de los orificios desde el centro de un tubo hasta sus extremos disminuye, y la introducción del material de inicio líquido para espumas rígidas a base de isocianato, ocurre en el centro del tubo.
- 25 Se divulga también un método para la producción de cuerpos compuestos, que consiste en por lo menos una capa b) de cobertura y una espuma rígida a base de isocianato a), en el que la capa b) de cobertura se mueve continuamente y el material de inicio para la espuma rígida a base de isocianato a) es aplicado sobre la capa b) de cobertura, caracterizado porque la aplicación del material líquido de inicio para la espuma rígida a base de isocianato a) ocurre por medio de por lo menos un tubo c) dotado con orificios f) parado fijo, aplicado de manera paralela a la capa de cubierta y en ángulo recto respecto a la dirección de movimiento de la capa de cubierta b).
- 30 Los términos orificios y agujeros pueden utilizarse como sinónimos en lo sucesivo.
- Además, se divulga un aparato para la aplicación de mezclas líquidas de reacción sobre una capa de cubierta b) y en el que la capa de cubierta b) se mueve continuamente y el material de inicio para la espuma rígida a base de isocianato a) es aplicado sobre la capa de cubierta b) caracterizado porque la aplicación de la mezcla líquida de reacción sobre la capa de cubierta b) se efectúa por medio de por lo menos dos tubos c) parados fijos, dispuestos uno al lado del otro, ubicados en paralelo al plano de la capa de cubierta en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa de cubierta b), provistos con orificios f). Preferiblemente al menos dos tubos c) provistos con orificios están dispuestos principalmente de tal manera que forman una línea recta. Preferiblemente se utilizan 2 a 4, particularmente preferible 2 a 3 y principalmente 2 tubos c).
- 40 El rastrillo de vertido tiene, tal como se ha descrito, una forma similar a un tubo, con agujeros en la parte inferior, distribuidos por toda la longitud, y el punto de introducción de la mezcla de reacción se ubica en un extremo del tubo c) o preferiblemente en su centro. Al utilizar varios tubos c), la introducción se lleva a cabo preferentemente de la misma manera en todos los tubos c).
- 45 Los tubos c) ubicados uno junto al otro, pueden tener conjuntamente una longitud que es igual al ancho de la capa de cubierta b). Preferiblemente, la longitud del tubo c) es menor que la anchura de la capa de cubierta b) a fin de garantizar que la mezcla de reacción no se aplique parcialmente al lado de la capa de cubierta b). En tal caso, el rastrillo de vertido se encuentra ubicado en el centro sobre la capa de cubierta b). Preferiblemente, el rastrillo de vertido cubre al menos 70% de la anchura de la capa de cubierta b). En el caso de una anchura de la capa de cubierta b) de 1,20 m, tal como es habitual en el caso de los elementos sándwich, en este caso no se cubriría por parte del rastrillo de vertido a cada lado una anchura de 25 cm. Preferiblemente, el rastrillo de vertido, o los rastrillos de vertido ubicados uno al lado del otro, cubren al menos 70%, particularmente preferible al menos 80% y principalmente al menos 95% de la anchura de la capa de cubierta b).
- 50 El rastrillo se ubica habitualmente a una altura de la capa de cubierta b) de 5 a 30 cm, preferiblemente 10 a 30 cm y principalmente 15 a 25 cm.
- 55

La cantidad de los agujeros f) a lo largo del rastrillo dependiendo de la longitud del rastrillo es de al menos 2, preferiblemente al menos 6, particularmente preferible 10 a 50, y principalmente 20 a 40. La cantidad de los agujeros es preferiblemente un número par.

5 Los diámetros de los orificios f) se encuentran en el diámetro de 0,5 a 10 mm, preferiblemente de 1,0 mm a 4 mm. Las distancias entre los orificios f) son preferentemente de 5-200 mm, particularmente preferible de 5 a 60 mm, y principalmente de 10 a 30 mm. Preferiblemente, la distancia y el diámetro son iguales por toda la longitud del tubo c).

El tubo c) tiene un diámetro interno de 0,2 a 5 cm, preferiblemente de 0,3 a 2,5 cm y principalmente 0,2 a 2 cm.

10 De acuerdo con la invención, la longitud de los orificios f) es diferente por la longitud del tubo c). Por la longitud de los orificios f) se entiende la distancia que debe recorrer la mezcla a) desde el interior del tubo c) hasta la salida del tubo c). Esto puede ocurrir de diferente manera. Por un lado, el diámetro interno del tubo c) puede cambiar. Esto no es preferido ya que los componentes de este tipo son difíciles de producir y de limpiar.

15 Preferiblemente, la longitud de los orificios f) cambia ubicando una parte metálica en la parte inferior del tubo c) de tal modo que la longitud de los orificios se modifique de la manera deseada. Mediante esta medida, de hecho se modifica el espesor de pared del tubo c). Las longitudes de agujero, consideradas desde el sitio de introducción de los materiales de inicio para la espuma rígida a base de isocianato a) hasta los extremos, se disminuyen no linealmente, sino exponencialmente. De acuerdo con la invención, el alargamiento de los orificios f) se efectúa de tal manera que se reduce la longitud desde el punto de introducción de la mezcla a) hacia los extremos del tubo c). Esto significa que para la introducción de la mezcla a) en el centro del tubo c) se disminuye la longitud de los orificios f) disminuye hacia los bordes.

20 La longitud de los orificios f) puede elegirse en este caso de tal manera que la proporción entre la longitud de los orificios f) desde el borde y el centro para cada tubo c) está entre 1,1 y 10. De manera particularmente preferida, la proporción se encuentra entre 2,5 y 10, principalmente entre 5 y 10.

Cuando se utilizan varios tubos c), la variación de la longitud de los orificios f) se configura igual para todos los tubos c).

25 Cada uno de los tubos provistos c) de orificios f) tiene una conexión con un equipo de mezclado para mezclar los componentes del material de inicio líquido para la espuma rígida a) a base de isocianato. Esta conexión se efectúa habitualmente por medio de un punto de introducción d) y e) que se encuentra en el medio. Éste se configura como un tubo, en el caso de usar varios tubos c), cada uno se conecta con el punto de introducción. Esto puede ocurrir mediante un tubo a partir del cual a su vez parten tubos de conexión con los tubos c). La figura 1 muestra este tipo de aparato que usa dos tubos c).

30 El diámetro de los puntos de introducción d) es preferiblemente constante. Este diámetro es preferentemente de 4 a 30 mm, particularmente preferible de 6 a 22 mm.

35 El método descrito es adecuado para todas las espumas rígidas a base de isocianato, tales como espumas poliuretánicas (PU) y espumas con grupos uretano e isocianurato, en lo sucesivo también denominadas espumas PUR/PIR o solamente espumas PIR. Para muchas aplicaciones de los cuerpos compuestos producidos de acuerdo con el método descrito, en calidad de espuma rígida a base de isocianato a) preferiblemente se emplea una espuma PIR.

40 El método descrito es configurado preferentemente de tal manera que la cantidad del material de inicio líquido aplicado sobre la capa de cubierta b) para la espuma rígida a base de isocianato a) es de 2 kg/min a 100 kg/min, preferiblemente entre 8 kg/min y 60 kg/min.

La viscosidad del material de inicio líquido para la espuma rígida a base de isocianato a) se encuentra preferiblemente a 25 °C entre 50 mPa*s y 2000 mPa*s, particularmente preferible entre 100 mPa*s y 1000 mPa*s.

45 Particularmente adecuado es el método descrito para espumas con un tiempo de inicio breve del sistema. El tiempo de inicio de los sistemas empleados para el método descrito se encuentra preferentemente por debajo de 15 segundos (s), preferiblemente por debajo de 12s, particularmente preferible por debajo de 10s y principalmente por debajo de 8s mientras que el tiempo de fraguado del sistema se encuentra entre 20 - 60 s. El tiempo de inicio es el tiempo entre la mezcla del componente polioliol y del componente isocianato y el inicio de la reacción de uretano. El tiempo de fraguado es el tiempo desde la mezcla de los componentes de inicio de la espuma hasta el momento en el que el producto de reacción ya no es capaz de fluir. El tiempo de fraguado se ajusta según el espesor del elemento producido y la velocidad de la banda doble.

50 En una modalidad particular del método descrito, entre la capa de cubierta b) y la espuma rígida a base de isocianato a) puede estar dispuesto un agente facilitador de adhesión. En calidad de facilitador de adhesión pueden emplearse

los facilitadores de adhesión conocidos del estado de la técnica. Principalmente se emplean poliuretanos, en cuyo caso pueden usarse sistemas reactivos tanto monocomponentes como también bicomponentes.

- 5 La aplicación del facilitador de adhesión se efectúa en dirección del movimiento de la capa de cubierta b) antes del tubo provisto de orificios c). La distancia entre la aplicación del agente facilitador de adhesión y la aplicación de los componentes de inicio para la espuma rígida a base de isocianato a) puede seleccionarse de tal manera que el facilitador de adhesión no haya reaccionado todavía por completo al aplicar los componentes de inicio para la espuma rígida a base de isocianato a).
- 10 El facilitador de adhesión puede aplicarse mediante cualquier método conocido, por ejemplo mediante aspersión, sobre la capa de cubierta b). El facilitador de adhesión se aplica a la capa de cubierta b) preferiblemente por medio de un disco plano giratorio, el cual está dispuesto horizontalmente o en una pequeña desviación de la posición horizontal de hasta 15°, preferiblemente en paralelo a la capa de cubierta b). En el caso más simple, el disco puede ser circular o elíptico y plano. El disco tiene preferiblemente un borde dentado o tiene forma de estrella, en cuyo caso las puntas de la estrella pueden estar curvadas hacia arriba.
- 15 El disco puede ser completamente plano o estar redondeado o plegado hacia arriba en los lados. Se prefiere emplear un disco redondeado o plegado en los lados. En el pliegue se disponen agujeros a fin de garantizar la descarga del facilitador de adhesión. El diámetro y la cantidad de los agujeros se ajustan el uno a la otra de tal manera que sea posible una descarga del facilitador de adhesión tan finamente distribuida y uniforme como sea posible sobre la capa de cubierta que se encuentra abajo para poder descargar todo el material aplicado sobre el disco y el coste de mantenimiento del disco sea mínimo.
- 20 En una modalidad, el disco tiene una configuración parecida a una cascada. En este caso, las cascadas están dispuestas de manera creciente desde el eje de rotación hacia afuera.
- 25 En las transiciones de una cascada a la siguiente, los agujeros pueden estar dispuestos en el disco de modo que una parte del facilitador de adhesión en estas transiciones de las cascadas pueda descargarse sobre la capa de cubierta b) inferior. Un disco de este tipo que tiene una configuración similar a una cascada asegura una aplicación particularmente uniforme del facilitador de adhesión sobre la capa de cubierta b) localizada por debajo. La aplicación del facilitador de adhesión al disco se efectúa tan cerca como sea posible del eje de rotación. Se ha encontrado sorprendentemente que el facilitador de adhesión se distribuye de modo particularmente uniforme sobre la capa de cubierta b) inferior cuando el punto de aplicación del facilitador de adhesión está paralelo a la dirección de producción, exactamente antes o después del eje de rotación.
- 30 Dependiendo de la anchura de la capa de cubierta b), el disco tiene un diámetro en el intervalo de 0,05 a 0,3 m, preferiblemente 0,1 a 0,25 m, particularmente preferible 0,12 a 0,22 m respecto del lado longitudinal. Está instalado a una altura de 0,02 a 0,2 m, preferiblemente 0,03 a 0,18 m, particularmente preferible 0,03 a 0,15 m encima de la capa de cubierta b) que va a mojarse.
- Es posible usar un disco con 2 a 4, preferiblemente 2 a 3, particularmente preferible 2 cascadas.
- 35 Un dispositivo de descarga de este tipo para el facilitador de adhesión c) está descrito, por ejemplo, en la WO 2006/029786.
- El método descrito y el dispositivo descrito son adecuados principalmente para sistemas con propelentes físicos, principalmente pentanos. Además, el método de acuerdo con la invención se prefiere para la producción de elementos compuestos con capas de cubierta rígidas.
- 40 En calidad de capa de cubierta b), pueden utilizarse capas de cubierta flexibles o rígidas, preferiblemente rígidas tales como placas de yeso, mantas de fibras de vidrio, láminas de aluminio, chapas de aluminio, de cobre o de acero, preferiblemente láminas de aluminio, chapas de aluminio o de acero, particularmente preferible chapas de acero. Las chapas de acero pueden recubrirse o no recubrirse. Las chapas de acero pueden tratarse previamente, por ejemplo con tratamiento corona, arco eléctrico o plasma o mediante otros métodos usuales.
- 45 La capa de cubierta b) se transporta preferiblemente con una velocidad constante de 1 a 60 m/min, preferiblemente 2 a 150 m/min, particularmente preferible 2,5 a 30 m/min y principalmente 2,5 a 20 m/min. En tal caso, la capa de cubierta b) se encuentra en una posición horizontal al menos desde la aplicación del sistema de espuma b), preferiblemente durante la duración completa del tiempo desde la aplicación del facilitador de adhesión.
- 50 En el método descrito, al usar chapas y láminas como placas de cubierta, una tras otra las capas de cubierta se desenrollan de un rodillo, opcionalmente se perfilan, se calientan, opcionalmente son pre-tratadas a fin de incrementar la capacidad de espumarse con poliuretano, opcionalmente se aplica el facilitador de adhesión, se espuma con el material de inicio para la espuma rígida a base de isocianato a) por medio del rastrillo fijo descrito, se cura (o fragua) en la banda doble y finalmente se corta a la longitud deseada.

Las espumas rígidas a base de isocianato a), empleadas para el método descrito, se producen de una manera usual y conocida mediante la reacción de poliisocianatos con compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de propelentes, catalizadores y sustancias auxiliares y/o aditivos. Respecto de las materias primas empleadas puede decirse en particular lo siguiente.

- 5 Como poliisocianatos orgánicos se toman en consideración todos los di- y poliisocianatos orgánicos conocidos, preferentemente isocianatos aromáticos polifuncionales.

10 En particular pueden mencionarse a manera de ejemplo 2,4- y 2,6-toluileno-diisocianato (TDI) y las mezclas correspondientes de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI) y las mezclas correspondientes de isómeros, mezclas de 4,4'-y 2,4'-difenilmetan-diisocianatos, polifenil-polimetileno-poliisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetileno-poliisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y toluilendiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas.

15 Con frecuencia también se usan los llamados isocianatos polifuncionales modificados, es decir productos que se obtienen mediante reacción química de di- y poliisocianatos orgánicos. A manera de ejemplo pueden mencionarse di- y/o poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse opcionalmente unos con otros o con poliisocianatos orgánicos no modificados tales como, por ejemplo, 2,4'-, 4,4'-difenilmetandiisocianato, MDI crudo, 2,4- y/o 2,6-toluileno-diisocianato.

Además, también pueden usarse los productos de reacción de los isocianatos polifuncionales con polioles polifuncionales, así como sus mezclas con otros di- y poliisocianatos.

20 El MDI crudo ha resultado ser particularmente útil como poliisocianato orgánico, principalmente con un contenido de NCO de 29 a 33 % en peso y una viscosidad a 25 °C en el intervalo de 150 a 1000 mPas.

Como compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los grupos isocianato pueden usarse aquellos que tienen al menos dos grupos reactivos seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH₂ y grupos ácidos CH, preferiblemente grupos OH, y principalmente poliéteralcoholes y/o poliésteralcoholes con índices OH en el intervalo de 25 a 800 mg de KOH/g.

25 Los poliésteralcoholes empleados se preparan usualmente por condensación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente dioles, que tienen 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos.

30 Los poliésteroles empleados tienen casi siempre una funcionalidad de 1,5 - 4.

Principalmente se emplean poliéterpolioles que se preparan de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en sustancias de inicio H-funcionales en presencia de catalizadores, preferiblemente hidróxidos de metal alcalino o catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC).

35 Como óxidos de alquileo casi siempre se emplean óxido de etileno u óxido de propileno, aunque también tetrahidrofurano, diferentes óxidos de butileno, óxido de estireno, preferiblemente óxido de 1, 2-propileno puro. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alterna en sucesión o como mezclas.

Como sustancias de inicio pueden emplearse principalmente compuestos con al menos 2, preferentemente 2 a 8 grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula.

40 Como sustancias de inicio con al menos 2, preferiblemente 2 a 8 grupos hidroxilo en la molécula preferentemente se emplean trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrol, compuestos de azúcar tales como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles tales como, por ejemplo, productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas como melamina.

45 Como sustancias de inicio con al menos dos grupos amino primarios en la molécula se emplean preferentemente di- y/o poliaminas preferiblemente aromáticas, por ejemplo fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, así como di- y poliaminas alifáticas, tales como etilendiamina.

Los poliéterpolioles poseen una funcionalidad preferentemente de 2 a 8 e índices de hidroxilo preferentemente de 25 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g y principalmente 150 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

50 Los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato también incluyen los alargadores de cadena y agentes de reticulación que se usan conjuntamente de manera opcional. Para modificar las propiedades mecánicas, puede ser ventajosa la adición de agentes de alargamiento de cadena difuncionales, agentes de reticulación trifuncionales o de funcionalidad superior o también opcionalmente mezclas de los mismos. Como agentes

de alargamiento de cadena y/o de reticulación se usan preferentemente alcanolaminas y principalmente dioles y/o trioles con pesos moleculares menores a 400, preferentemente de 60 a 300.

Los agentes de alargamiento de cadena, de reticulación o las mezclas de los mismos se emplean de manera conveniente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferentemente 2 a 5 % en peso, respecto del componente polioli.

- 5 La preparación de las espumas rígidas se realiza habitualmente en presencia de agentes propelentes, catalizadores, agentes ignífugos y estabilizantes de celda, así como de otros adyuvantes y/o aditivos, si se requieren.

10 Como agentes propelentes pueden utilizarse propelentes químicos tales como agua y/o ácido fórmico, los cuales reaccionan con grupos isocianato desprendiendo dióxido de carbono o dióxido de carbono y monóxido de carbono. Preferiblemente también pueden emplearse los llamados propelentes físicos en combinación con, o preferentemente en lugar de agua. Éstos son compuestos inertes frente a los componentes de inicio, los cuales son casi siempre líquidos a temperatura ambiente y se evaporan en las condiciones de la reacción de uretano. El punto de ebullición de estos compuestos se encuentra preferiblemente por debajo de 50 °C. Entre los propelentes físicos también se cuentan compuestos que son gaseosos a temperatura ambiente y se introducen bajo presión a los componentes de inicio o se disuelven en ellos, por ejemplo dióxido de carbono, alcanos y fluoroalcanos con punto de ebullición bajo.

- 15 Los propelentes se seleccionan casi siempre del grupo que contiene ácido fórmico, alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, éteres de dialquilo, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con 1 a 8 átomos de carbono y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, principalmente tetrametilsilano.

20 A manera de ejemplo pueden mencionarse propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, éter dimetílico, éter de metilo-etilo, éter de metilo-butilo, formiato de metilo, acetona, así como fluoroalcanos que pueden degradarse en la troposfera y por eso no dañan la capa de ozono, tales como trifluorometano, difluorometano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y heptafluoropropano. Los propelentes físicos mencionados pueden emplearse solos o en combinaciones cualesquiera entre sí.

Particularmente preferida como mezcla propelente es una mezcla de ácido fórmico, agua y pentano.

- 25 El componente propelente se emplea usualmente en una cantidad de 1 a 45 % en peso, preferiblemente 1 a 30 % en peso, particularmente preferible 1,5 a 20 % en peso y principalmente 2 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes polioli, propelente, sistema catalizador y eventualmente estabilizantes de espuma, agentes ignífugos y otros aditivos.

30 Las espumas de poliuretano o de poliisocianurato contienen habitualmente agentes ignífugos. Preferentemente se emplean agentes ignífugos libres de bromo. Particularmente se prefieren agentes ignífugos que contienen átomos de fósforo, principalmente se emplean fosfato de triscloriso-propilo, fosfonato de dietileno, fosfato de trietilo y/o fosfato de difenil-cresilo.

35 Como catalizadores se emplean principalmente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los grupos isocianato con los grupos que son reactivos frente a los grupos isocianato. Tales catalizadores son, por ejemplo, aminas básicas tales como aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, alcanolaminas, ácidos de Lewis o compuestos organometálicos, principalmente aquellos a base de estaño. También pueden emplearse sistemas catalizadores que se componen de una mezcla de diversos catalizadores.

40 Si deben incorporarse grupos isocianurato a la espuma rígida, se necesitan catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se emplean habitualmente carboxilatos de metal, principalmente acetato de potasio y sus soluciones. Los catalizadores pueden emplearse solos o en mezclas cualesquiera entre sí, según la necesidad.

Como adyuvantes y/o aditivos pueden emplearse sustancias conocidas *per se* para este propósito; por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, materiales de carga, pigmentos, colorantes, antioxidantes, protectores de hidrólisis, antiestáticos, agentes con efecto fungiestático y bacteriostático.

45 Indicaciones más detalladas sobre las materias primas, propelentes, catalizadores así como adyuvantes y/o aditivos para la realización del método descrito se encuentran, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch* (Manual de plásticos), volumen 7, "Poliuretanos", editorial Carl-Hanser-Verlag Múnich, 1. Edición, 1966, 2. Edición, 1983 y 3. Edición, 1993.

50 Para producir espumas rígidas a base de isocianato a), se hacen reaccionar los poliisocianatos y los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos hacia los grupos isocianato en tales cantidades que el índice de isocianato en el caso de espumas de poliuretano se encuentre en el intervalo de 100 a 220, preferentemente de 115 a 180.

En la producción de espumas de poliisocianurato, también es posible realizar la reacción a un índice de > 180, en términos generales de 180 a 700, preferiblemente de 200 a 550, particularmente preferible de 250 a 500 y principalmente de 270 a 400.

5 Las espumas de poliuretano pueden producirse de modo continuo o discontinuo con ayuda de dispositivos de mezcla conocidos. El mezclado de los componentes de inicio puede efectuarse con ayuda de dispositivos de mezcla conocidos.

10 Habitualmente, las espumas rígidas descritas a base de isocianato a) se producen de acuerdo con el método de dos componentes. En este método se mezclan los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los grupos isocianato con los propelentes, los catalizadores y los otros adyuvantes y/o aditivos para obtener un, así llamado, componente polioliol y éste se hace reaccionar con los poliisocianatos o mezclas de los poliisocianatos y opcionalmente propelentes, también denominados componente isocianato.

Los componentes de inicio se mezclan casi siempre a una temperatura de 15 a 35°C, preferentemente de 20 a 30°C. La mezcla de reacción puede mezclarse máquinas dosificadoras de alta o de baja presión.

15 La densidad de las espumas sólidas empleadas es preferentemente de 10 a 400 kg/m³, preferentemente de 20 a 200, principalmente de 30 a 100 kg/m³.

El espesor de los elementos compuestos se encuentra habitualmente en el intervalo entre 5 a 250 mm.

En la figura 1 está representado el dispositivo de acuerdo con la invención con dos tubos c).

La producción de cuerpos compuestos de dos capas de cobertura y una espuma rígida a base de isocianato debería ser descrita en detalle en los siguientes ejemplos.

20 Ejemplos:

A) Composición de un sistema PUR

Componente polioliol (componente A)

44 partes	Polieterol 1 compuesto de óxido de propileno y un iniciador de amina, funcionalidad 4, índice de hidroxilo 400 mg de KOH/g
25 26 partes	Polieterol 2 compuesto de óxido de propileno y sacarosa como iniciador, IOH 400 mg de KOH/g
5 partes	Polieterol 3 compuesto de óxido de propileno y trimetilolpropano como iniciador, IOH 200 mg de KOH/g
20 partes	agente ignífugo 1 trisclorisopropilfosfato, TCPP
2 partes	estabilizante que contiene silicona
30 2 partes	catalizador 1 catalizador de PUR que contiene amina
1 parte	catalizador 2 catalizador propelente que contiene amina
Propelente 1	n-pentano
Propelente 2	agua
Propelente 3	ácido fórmico acuoso al 85%

35 Componente isocianato (componente B)

Isocianato Lupranat M50, MDI polimérico (BASF AG), contenido de NCO 31%, viscosidad 500 mPas a 25 °C.

Los componentes A, B y el propelente se hicieron reaccionar en tales proporciones que el índice se encontró en la región de 130 y se logró una densidad de espuma de 39 g/L.

B) Composición de un sistema PIR

40 Componente polioliol (componente A)

ES 2 817 889 T3

- | | |
|------------|--|
| 66 partes | Poliesterol 1 compuesto de anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y ácido oleico, funcionalidad 1,8, índice de hidroxilo 200 mg de KOH/g |
| 30 partes | agente ignífugo 1 trisclorisoropilfosfato, TCPP |
| 1,5 partes | estabilizante 1 estabilizante que contiene silicona |
- 5 1,5 partes catalizador 1 catalizador de PIR, sal de un ácido carboxílico
- 1 parte catalizador 2 catalizador de PUR que contiene amina
- Propelente 1 n-pentano
- Propelente 2 agua
- Propelente 3 ácido fórmico acuoso al 85%
- 10 Componente isocianato (componente B)
- Isocianato Lupranat M50, MDI polimérico (BASF AG), contenido de NCO 31%, viscosidad 500 mPas a 25 °C.
- El componente polioliol y el componente isocianato y el propelente se mezclaron en tales proporciones que el índice estuvo en la región de 350 y se logró una densidad de espuma de 43 g/L.
- 15 El sistema de poliuretano o de poliisocianurato a) se aplicó sucesivamente por medio de un rastrillo de vertido oscilante y un rastrillo de vertido fijo, el cual comprende dos tubos c) y cuáles de largos, dispuestos en una fila.
- El rastrillo de vertido oscilante tenía las dimensiones 25 cm x 1,5 cm, poseía 41 agujeros con un diámetro de 1,6 mm y una distancia entre agujeros de 5 mm y oscilaba con una velocidad de 2,8 m/s por una distancia de 1,0 m.
- El rastrillo fijo tenía las dimensiones de 95 cm x 15 cm, poseía 24 agujeros con un diámetro de 2,8 mm y una distancia entre agujeros de 40 mm. Las longitudes de agujero de los orificios f) para cada uno de los dos tubos c) crecía exponencialmente desde el borde hacia el centro, comenzando desde 3 mm hasta 19 mm.
- 20 La tasa de aplicación en ambos sistemas de rastrillo fue de 25.1 kg/min.
- La capa de cubierta metálica no fue tratada con el tratamiento corona. La banda doble tenía una anchura de 1,2 m y fue accionada hacia delante con una velocidad constante de 5,0 m/min. La temperatura de la chapa fue de 37 °C, la de la banda doble se ajustó a 40 °C (PUR) o a 60°C (PIR). El espesor del elemento sándwich fue de 100 mm.
- 25 Después de curar el sistema, se aserraron especímenes de prueba con dimensiones 100x100x5 mm y se determinó la adhesión de la espuma a la capa de cubierta de acuerdo con DIN EN ISO 527-1 / DIN 53292.
- 30 La frecuencia de los defectos de superficie se determinó cuantitativamente por medio de un método óptico. Para esto, a una distancia de un milímetro de la capa de cubierta inferior, es decir de la capa de cubierta sobre la cual se aplicó la solución de reacción de poliuretano en el método de banda doble, se colocó un escalón en una muestra de espuma y se retiró el material que sobresalía. La superficie de espuma obtenida de esta manera fue iluminada en un ángulo de apertura de 5° y el área de la proyección de la sombra con los defectos superficiales se dividió por el área de superficie total. Para este propósito, la superficie iluminada de espuma fue fotografiada y las imágenes de la espuma fueron binarizadas a continuación. El área integrada de las regiones negras de las imágenes binarias se dividió por el área total de las imágenes y de esta manera representa una medida de la frecuencia de los defectos superficiales.
- 35 Además, se llevó a cabo una evaluación cualitativa adicional de la naturaleza de la superficie de las espumas retirando la capa de cubierta de un espécimen de espuma de tamaño 1 m x 2 m y evaluando visualmente la superficie.
- Los diversos experimentos con diferentes sistemas de espuma rígida, con rastrillo de vertido oscilantes y fijos, se comparan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros experimentales y resultados. Se evalúan la uniformidad de aplicación sobre la superficie de la capa de cubierta.

Exp. No.	Sistema de espuma	Sistema de rastrillo	Resistencia a presión [N/mm ²]	Presión-módulo E [N/mm ²]	Resistencia a tracción [N/mm ²]	Tracción-módulo E [N/mm ²]	Apariencia de aplicación	Cantidad de sopladuras /defectos de superficie
1 (V)	PUR	oscil.	0,14	2,7	0,10	4,1	Patrón de surco	10 %
2	PUR	parado	0,18	3,4	0,14	4,5	Plano y sin patrón	2 %
3 (V)	PIR	oscil.	0,13	3,1	0,10	3,9	Patrón de surco	12 %
4	PIR	parado	0,18	4,2	0,17	5,5	Plano y sin patrón	1 %
V – Ejemplo comparativo								

Los resultados en la tabla 1 muestran que la frecuencia de la formación de defectos superficiales en el área limítrofe con las capas de cubierta metálicas se reduce significativamente por el uso del rastrillo de vertido fijo descrito en comparación con el estado de la técnica y se mejoran las propiedades mecánicas de la espuma y también la adhesión entre la espuma rígida y la capa de cubierta.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de tubos (c) para la aplicación de materiales de inicio líquidos para espuma rígida a base de isocianato (a), sobre una capa de cubierta (b) que se mueve continuamente, para la producción de cuerpos compuestos, en el que los tubos exhiben orificios (f) con un diámetro y una longitud caracterizados porque disminuye la longitud de los orificios (f) desde el centro de un tubo (c) hasta sus extremos, y la introducción del material de inicio líquido para la espuma rígida a base de isocianato (a) ocurre en el centro del tubo (c).
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan al menos dos tubos (c) parados fijos, que están dispuestos uno al lado del otro y de modo paralelo al plano de la capa de cubierta como así como en ángulo recto respecto a la dirección de movimiento de la capa de cubierta (b), de modo que forman una línea recta.
- 10 3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual los tubos (c) provistos de orificios (f) están dispuestos de tal manera que forman una línea recta.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se usan al menos dos tubos (c) que están dispuestos uno al lado del otro y de modo paralelo al plano de la capa de cubierta, que no forman ninguna línea recta.
- 15 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el diámetro interno del tubo (c) provisto de orificios (f) es de 0,2 a 5 cm.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tubo está configurado de tal manera que al usar varios tubos (c), la variación de la longitud de los orificios (f) está configurada para ser igual en todos los tubos (c).
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de la longitud de los orificios (f) entre el sitio de la introducción de material y el extremo del tubo (c) para cada tubo se encuentra entre 1,1 y 20.
- 20 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro de los orificios (f) es de 0,5 a 10 mm.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la distancia entre los orificios (f) es de 5 a 200 mm.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro de los orificios (f) es igual a todo lo largo del tubo (c).
- 25 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la distancia entre los orificios (f) es igual a todo lo largo del tubo (c).
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el número de los orificios (f) del tubo (c) es par.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque cada uno de los tubos (c) provistos de orificios (f) está conectado con exactamente un punto de introducción (d).
- 30 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque cada tubo (c) provisto de orificios (f) está conectado con un dispositivo de mezclado para mezclar los componentes del material líquido de inicio para la espuma rígida a base de isocianato (a).

Figura 1

