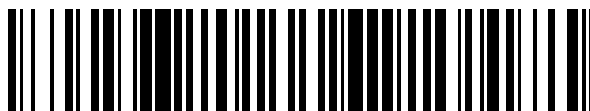


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 328**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2006 E 06725697 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 1874839**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano y poliisocianurato**

30 Prioridad:

14.04.2005 DE 102005017363

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

13.03.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MALOTKI, PETER;
LEHMANN, PIT;
HENSIEK, RAINER y
SCHÖN, LARS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 531 328 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano y poliisocianurato

El objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano y poliisocianurato mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Los materiales esponjados duros de poliuretano y poliisocianurato son conocidos desde hace tiempo y se emplean ampliamente en la técnica. Un campo de aplicación esencial de los materiales esponjados duros de poliuretano y poliisocianurato son los elementos compuestos.

La producción de elementos compuestos de capas de cubierta en particular metálicas y un núcleo de materiales esponjados a base de isocianato, la mayoría de las veces materiales esponjados de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR), denominados con frecuencia también elementos de tipo sándwich, en instalaciones de doble cinta que trabajan de forma continua se practica actualmente en un gran alcance. Además de los elementos de tipo sándwich para el aislamiento de almacenes frigoríficos, los elementos con capas de cubierta con color adquieren cada vez más importancia para el diseño de fachadas de los más diversos edificios. A este respecto, como capas de cubierta se emplean, además de chapas de acero revestidas, también chapas de acero inoxidable, cobre o aluminio. En particular en el caso de los elementos de fachada, la adherencia entre la espuma y la capa de cubierta desempeña un papel decisivo. En caso de un tono de color oscuro, la capa de cubierta externa aislada se puede calentar fácilmente a temperaturas alrededor de 80 °C. En caso de una adherencia insuficiente de la espuma a la capa de cubierta se producen abollamientos en la superficie que son causados por desprendimientos de la espuma de la chapa y que hacen que la fachada tenga un aspecto desagradable y que pueden influir negativamente en la estática de la construcción. Tales abollamientos pueden ser causados también por alteraciones de fondo de la espuma en el lado inferior de la chapa. Son alteraciones típicas, por ejemplo, cavidades que pueden ser causadas, por ejemplo, por contaminaciones en el lado posterior de la chapa. Para eliminar estos problemas se aplican incluso durante la producción de bobina barnices adherentes. Sin embargo, por motivos de la técnica del procedimiento, en los barnices adherentes están contenidos aditivos tales como coadyuvantes de flujo, agentes de hidrofobizado, agentes de desaireación y similares. Estos aditivos alteran en parte considerablemente el procedimiento de esponjadura de poliuretano. A esto se suman interacciones en la bobina de acero entre el barniz del lado bueno y del lado posterior. Las sustancias transferidas de este modo adicionalmente al lado posterior tienen con frecuencia también una influencia negativa sobre el procedimiento de esponjadura de PUR y conducen a efectos indeseados, tales como, por ejemplo, cavidades en el elemento de tipo sándwich. Tampoco el tratamiento corona conocido de las capas de cubierta en muchos casos es suficiente para eliminar estas alteraciones. Además, es posible que la temperatura de la doble cinta no esté ajustada de forma óptima al respectivo sistema. Esto se aplica en particular en procedimientos iniciales en la producción cuando no se ha alcanzado todavía ningún estado estacionario. Esto puede tener también una influencia negativa sobre el procedimiento de esponjadura y la adherencia de la espuma a las capas de cubierta metálicas.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar un sistema de poliuretano o poliisocianurato que garantizase, incluso con influencias externas y condiciones de la producción variables, una elevada calidad constante de los elementos de tipo sándwich producidos. A este respecto se debía asegurar una buena adherencia de la espuma a las capas de cubierta, incluso a lo largo de un periodo de tiempo largo, minimizarse alteraciones de fondo así como alcanzarse una conversión lo más elevada posible de los grupos isocianato.

El objetivo se ha podido conseguir sorprendentemente al emplearse como poliisocianatos prepolímeros que contienen grupos isocianato y al contener los compuestos con dos hidrógenos reactivos con grupos isocianato al menos un poliesterolcohol que se ha preparado usando también al menos un componente inicial hidrófobo.

El empleo de prepolímeros de isocianato para la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano y poliisocianurato es conocido. El documento US 5164422 describe el empleo de prepolímeros de isocianato con R11 como agente expansor para mejorar las propiedades aislantes de los materiales esponjados. El documento EP 320134 describe el empleo de prepolímeros de isocianato con R11 como agente expansor para mejorar la compatibilidad del componente A y B. En el documento US 5254600 se han mostrado también propiedades de procesamiento mejores mediante el empleo de prepolímeros de isocianato. En el documento EP 394736 se ha mostrado una mejora de la conductividad térmica de los materiales esponjados duros mediante el empleo de prepolímeros de isocianato. El documento JP 2000-264945 describe elementos de tipo sándwich con buenas superficies gracias al empleo de prepolímeros de isocianato. En el documento WO 240566 está descrito el empleo de prepolímeros de isocianato para mejorar las propiedades ignífugas así como la mecánica de la espuma dura de poliuretano y poliisocianurato.

El documento WO 00/23491 desvela un procedimiento para la preparación de una espuma dura de poliuretano de un prepolímero que se ha esponjado con agua como agente de expansión. Gracias a la reacción de 4,4'-metilendiisocianato con un producto de transesterificación de aceite de ricino y aceite de soja se genera el prepolímero D1 (% de NCO= 11).

El documento EP 0 415 159 describe la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano mediante reacción de prepolímeros de MDI monomérico y polimérico y poliéteres hidrófobos. El contenido de NCO varía entre el 26 y el 29 %.

5 Sin embargo, en ninguno de los documentos mencionados se describe o ni siquiera se sugiere que mediante el empleo de prepolímeros con las propiedades reivindicadas en el presente documento junto con el uso de los poliesteralcoholes bi) se pueda conseguir el objetivo de la presente invención.

10 Por consiguiente, el objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano y poliisocianurato mediante reacción de poliisocianatos a) con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) en presencia de agentes expansores c), caracterizado por que como poliisocianatos a) se emplean prepolímeros que contienen grupos isocianato a base de difenilmetanodiisocianato monomérico (MMDI) y polimérico (PMDI) con un contenido de NCO en el intervalo del 25 al 31 % en peso, preferentemente del 26-30 % en peso, de forma particularmente preferente del 28-29 % en peso en relación con el peso del prepolímero, preparados mediante reacción de ai) mezclas de difenilmetanodiisocianato monomérico y polimérico con aii) al menos un compuesto con más de un átomo de hidrógeno reactivo con grupos isocianato y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) contienen al menos un poliesteralcohol bi) que se ha preparado mediante el uso de al menos un componente de partida que es hidrófobo.

20 Gracias al contenido de NCO de acuerdo con la invención se consiguen mejoras en las propiedades de procesamiento del sistema, por ejemplo, una reducida vulnerabilidad a alteración de fondo y una adherencia mejorada y, en el caso de la preparación de materiales esponjados duros de poliisocianurato, también se forman todavía suficientes estructuras de PIR para conseguir una excelente protección frente a llama. Si se reduce el contenido de NCO de los prepolímeros por debajo del intervalo indicado, no están disponibles ya suficientes grupos isocianato para la reacción de PIR y empeoran las propiedades ignífugas del material esponjado. Además, con contenidos de NCO de menos del 26 % en peso aumenta intensamente la viscosidad del prepolímero, de tal manera que se altera la procesabilidad del sistema.

25 La preparación de los prepolímeros empleados como poliisocianato a) se realiza según procedimientos habituales mediante reacción de un exceso de un componente de isocianato ai) con un componente de poliol aii), ascendiendo el valor de NCO de los prepolímeros al 25-31 % en peso, preferentemente al 26-30 % en peso, de forma particularmente preferente al 28-29 % en peso.

30 Como componente de isocianato ai) para la preparación de los prepolímeros se emplea MDI monomérico o mezclas de MDI monomérico y polimérico. Tales mezclas se denominan también MDI en bruto. Preferentemente, estas mezclas tienen un contenido de NCO del 29-33 % en peso y una parte de MDI de dos núcleos del 41 ± 5 % en peso con respecto al peso del PMDI.

35 Como MDI monomérico se pueden emplear 4,4'-MDI, 2,4'-MDI y 2,2'-MDI así como mezclas discretionales de los isómeros mencionados. Además, es posible modificar el MDI monomérico mediante inclusión de grupos funcionales. Esto puede servir para licuar el MDI monomérico, sin embargo, también se pueden modificar de forma dirigida las propiedades del MDI. Como grupos funcionales se pueden incluir, por ejemplo, grupos alofanato, uretdiona o isocianurato en el MDI. Además se pueden emplear TDI, HDI, NDI e IPDI como isocianatos.

40 Por motivos de la procesabilidad en la doble cinta, la viscosidad del prepolímero a 25 °C debería encontrarse en el intervalo entre 100 - 3000 mPas, preferentemente 200 - 1500 mPas, de forma particularmente preferente 300 - 1200 mPas. Además, el prepolímero debería presentar un contenido de MDI monomérico del 28 al 38 % en peso, preferentemente del 28-29 % en peso, en relación con el peso del prepolímero.

45 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato aii) para la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato a) se emplean en particular alcoholes polifuncionales. Preferentemente se emplean polieteralcoholes y/o poliesteralcoholes. En particular se emplean polieter- y/o poliesteralcoholes de funcionalidad 1,5 a 3, de forma particularmente preferente de funcionalidad 1,5 a 2,5. En el caso del uso de alcoholes con funcionalidades mayores, la viscosidad de los prepolímeros aumentaría demasiado.

50 Los poliesteralcoholes empleados como componente aii) tienen preferentemente un número hidroxilo en el intervalo entre 50 y 400 mg KOH/g, de forma particularmente preferente entre 100 y 300 mg KOH/g y en particular entre 150 y 250 mg KOH/g.

55 Los poliesteralcoholes aii) se preparan la mayoría de las veces por vía habitual mediante reacción de alcoholes polifuncionales con ácidos carboxílicos o derivados de ácido carboxílicos polifuncionales, en particular anhídridos. Como alcoholes se emplean la mayoría de las veces alcoholes de funcionalidad 2 o 3, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y/o butanodiol. Como ácidos carboxílicos se emplean, preferentemente, ácido adípico, ácido ftálico y/o anhídrido de ácido ftálico.

Los polieteralcoholes empleados como componente aii) tienen preferentemente un número hidroxilo en el intervalo entre 50 y 300 mg KOH/g, en particular entre 80 y 250 mg KOH/g.

Los polieteralcoholes aii) se preparan, preferentemente, mediante adición de óxidos de alquileo a alcoholes de funcionalidad 2 y/o 3 con un peso molecular de 62 a 400. Como óxidos de alquileo se emplean la mayoría de las veces óxido de etileno y/u óxido de propileno. Como alcoholes se pueden emplear, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol o mezclas discrecionales de estos alcoholes. La adición de los óxidos de alquileo a las sustancias de partida se realiza por vía habitual, la mayoría de las veces mediante el uso de catalizadores básicos.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, durante la preparación de los poliesteralcoholes aiii) se emplean también sustancias iniciales hidrófobas. En el caso de las sustancias hidrófobas se trata de sustancias insolubles en agua que contienen un resto orgánico no polar y que disponen de al menos un grupo reactivo de la serie hidroxilo, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico o mezclas de los mismos. El peso de equivalentes de los materiales hidrófobos se encuentra entre 130 y 1000. Se pueden usar, por ejemplo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico así como grasas y aceites tales como, por ejemplo, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de soja, aceite de coco, aceite de oliva o colofonia líquida. Cuando se usan también sustancias iniciales hidrófobas, se emplean en una cantidad del 1-20 % en moles, preferentemente del 4-15 % en moles, en relación con el poliesteralcohol.

Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) para la preparación de los poliuretanos y/o poliisocianuratos se emplean, preferentemente, alcoholes, en particular polieteralcoholes y/o poliesteralcoholes. Los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) contienen al menos un poliesteralcohol bi) que se ha preparado mediante el uso de sustancias iniciales hidrófobas. Estos poliesteralcoholes se corresponden en su estructura con los poliesteralcoholes aii) hidrófobos usados para la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato. Los poliesteralcoholes aii) y bi) pueden ser distintos o idénticos. En una forma de realización preferente, los poliesteralcoholes aii) y bi) son idénticos.

El poliesteralcohol bi) se puede emplear como único compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean, además del poliesteralcohol bi), otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Los polioles empleados en combinación con los poliesteralcoholes bi) pueden ser polieteralcoholes bii) y/o poliesteralcoholes biii).

En el caso de los polieteralcoholes bii) se trata, preferentemente, de aquellos con una funcionalidad de 2 a 3 y un número hidroxilo en el intervalo entre 50 y 300 mg KOH/g, tal como se emplean para la preparación de los prepolímeros y se han descrito anteriormente.

En el caso de los poliesteralcoholes biii) se trata, preferentemente, de aquellos con una funcionalidad de 1,5 a 3, de forma particularmente preferente de 1,5 a 2,5 con un número hidroxilo en el intervalo entre 50 y 400 mg KOH/g, tal como se pueden emplear también para la preparación de los prepolímeros y se han descrito anteriormente. Los poliesteralcoholes biii) se preparan sin el uso conjunto de un componente inicial hidrófobo.

En una forma de realización particular, tanto los poliesteralcoholes aii) usados para la preparación de los prepolímeros como los poliesteralcoholes bi) empleados en el componente b) están exentos de ácido tereftálico.

Las partes de los polioles bi), bii) y biii) ascienden, preferentemente, a bi) el 20-90 % en peso, bii) el 5-30 % en peso, biii) el 0-90 % en peso y de forma particularmente preferente bi) el 20-90 % en peso, bii) el 5-30 % en peso y biii) el 5-90 % en peso, ascendiendo la suma de bi), bii) y biii) a 100.

Como polieteralcoholes bii), adicionalmente a los polieteralcoholes que se han descrito anteriormente o en lugar de los polieteralcoholes que se han descrito anteriormente se pueden emplear también polieteralcoholes tal como se aplican habitualmente para la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano. A este respecto se trata de polieteralcoholes que presentan una funcionalidad de al menos 2 a 6 y un número hidroxilo mayor de 250 mg KOH/g y que se preparan, al igual que los polieteralcoholes empleados en el componente aii), según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante adición aniónica de óxidos de alquileo a sustancias de partida con funcionalidad de H en presencia de catalizadores básicos, en particular hidróxidos de metal alcalino. Como óxidos de alquileo se emplean preferentemente óxido de etileno y óxido de propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar en solitario, de forma alterna uno tras otro o como mezclas.

Como moléculas de partida se consideran: agua, alcanolaminas tales como, por ejemplo, etanolamina, *N*-metil- y *N*-etil-etanolamina, dialcanolaminas, tales como dietanolamina, *N*-metil y *N*-etil-dietanolamina y trialcanolaminas tales como, por ejemplo, trietanolamina y amoniaco así como tolulendiamina y diaminodifenilmetano.

Preferentemente se pueden emplear alcoholes polihidroxílicos, en particular de bi- a octahidroxílicos tales como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerol, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, fenoles polihidroxílicos tales como, por ejemplo, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano y 4,4'-dihidroxi-difenilpropano-2,2, resoles tales como, por ejemplo, productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina.

Los poliesteralcoholes biii) se pueden preparar, tal como se ha expuesto en el tratamiento del componente ai), mediante reacción de ácidos carboxílicos polifuncionales con alcoholes multifuncionales.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo habitualmente en presencia de agentes expansores c) así como catalizadores, agentes ignífugos y coadyuvantes y/o aditivos habituales. En relación con estos compuestos se ha de decir, en particular, lo siguiente.

5 Como agente expansor c) se puede usar agua que reacciona con grupos isocianato con escisión de dióxido de carbono. Además se pueden emplear ácidos carboxílicos, preferentemente ácido fórmico y/o ácido acético como agente expansor químico. En combinación con o, preferentemente, en lugar de agua se pueden emplear también los denominados agentes expansores físicos. A este respecto se trata de compuestos inertes frente a los componentes

10 iniciales que, la mayoría de las veces, son líquidos a temperatura ambiente y que se evaporan en las condiciones de la reacción de uretano. Preferentemente, el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de 50 °C. A los agentes expansores físicos pertenecen también compuestos que son gaseosos a temperatura ambiente y que se introducen a presión en los componentes iniciales o se disuelven en los mismos, por ejemplo, dióxido de carbono, alcanos de bajo punto de ebullición y fluoroalcanos.

15 Los agentes expansores físicos se seleccionan la mayoría de las veces del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, éter 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, en particular tetrametilsilano.

20 A modo de ejemplo se mencionan propano, *n*-butano, *iso*- y ciclobutano, *n*-, *iso*- y ciclopentano, ciclohexano, éter de dimetilo, éter de metiletilo, éter de metilbutilo, éster de metilo de ácido fórmico, acetona así como fluoroalcanos tales como triclorofluorometano (R11), diclorofluorometano (141b), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (365 mfc), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a). Los agentes expansores físicos mencionados se pueden emplear en solitario o en combinaciones discrecionales entre sí. Preferentemente se emplean isómeros del pentano, en particular ciclopentano y *n*-pentano, de forma particularmente preferente *n*-pentano.

25 Además se prefiere que se empleen como agente expansor químico ácidos carboxílicos, preferentemente ácido fórmico y como agente expansor físico hidrofluorocarbonos.

Además se prefiere que como agente expansor químico se use agua y como agente expansor físico hidrocarburos, preferentemente homólogos del pentano, de forma particularmente preferente *n*-pentano.

30 Además se prefiere que como agente expansor químico se usen ácidos carboxílicos, preferentemente ácido fórmico, y como agente expansor físico hidrocarburos, preferentemente homólogos del pentano, de forma particularmente preferente *n*-pentano.

Los agentes expansores empleados preferentemente están exentos de clorofluorocarbonos (CFC), preferentemente exentos de CFC y FC, de forma particularmente preferente exentos de CFC, FC y HFC.

35 Los materiales esponjados de poliuretano o poliisocianurato contienen además agentes ignífugos. Preferentemente se emplean agentes ignífugos exentos de bromo. Son particularmente preferentes agentes ignífugos que contienen átomos de fósforo tales como, por ejemplo, fosfato de triscloroisopropilo, fosfonato de dietilano, fosfato de trietilo, fosfato de difenilcresilo y ácidos alquil-fosfónicos alcoxilados tales como, por ejemplo, Exolit OP 560. En una forma de realización particularmente preferente se emplean exclusivamente agentes ignífugos exentos de halógeno.

40 Como catalizadores se emplean en particular compuestos que aceleran intensamente la reacción de los grupos isocianato con los átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. Tales catalizadores la mayoría de las veces son aminas muy básicas tales como, por ejemplo aminas alifáticas terciarias, imidazoles, amidinas así como alcanolaminas y/o compuestos organometálicos, en particular aquellos a base de estaño.

45 En caso de que en el material esponjado duro se hayan de incluir grupos isocianurato se necesitan catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se emplean habitualmente carboxilatos de metal, en particular formiato de potasio, acetato de potasio y octoato de potasio, las sales de amonio equivalentes así como sus soluciones.

Los catalizadores, en función de la necesidad, se pueden emplear en solitario o en mezclas discrecionales entre sí.

50 Como coadyuvantes y/o aditivos se emplean las sustancias en sí conocidas para este fin, por ejemplo sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, cargas, pigmentos, colorantes, agentes de protección frente a hidrólisis, antiestáticos, agentes de efecto fungistático y bacteriostático.

Para la preparación de los materiales esponjados duros a base de isocianato, los poliisocianatos a) y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se hacen reaccionar en tales cantidades que el índice de isocianato en el caso de los materiales esponjados de poliuretano se encuentra en un intervalo entre 100 y 220, preferentemente entre 105 y 180. Durante la preparación de espumas de poliisocianurato

se puede trabajar también con un índice de > 180, preferentemente de 200-500, preferentemente de 225-400, de forma particularmente preferente de 280-400.

5 Los materiales esponjados duros de poliuretano o poliisocianurato se pueden preparar de forma discontinua o continua con ayuda de dispositivos de mezcla conocidos. La mezcla de los componentes de partida se puede realizar con ayuda de dispositivos de mezcla conocidos.

10 Habitualmente, los materiales esponjados duros de PUR de acuerdo con la invención se preparan según el procedimiento de dos componentes. En este procedimiento, los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato se mezclan con los agentes expansores, los catalizadores así como los otros coadyuvantes y/o aditivos hasta dar un denominado componente de polioliol y el mismo se hace reaccionar con los poliisocianatos o las mezclas de los poliisocianatos y eventualmente agentes expansores.

Los componentes de partida se mezclan la mayoría de las veces a una temperatura de 15 a 35 °C, preferentemente de 20 a 30 °C. La mezcla de reacción se puede mezclar con máquinas de dosificación de alta o baja presión.

15 Preferentemente, los materiales esponjados duros de acuerdo con la invención se preparan en instalaciones de doble cinta que trabajan de forma continua. Aquí se dosifican los componentes de polioliol y de isocianato preferentemente con una máquina de alta presión y se mezclan en un cabezal de mezcla. A la mezcla de polioliol se pueden añadir mediante dosificación previamente con bombas independientes catalizadores y/o agentes expansores. La mezcla de reacción se aplica de forma continua sobre la capa de cubierta inferior. La capa de cubierta inferior con la mezcla de reacción y la capa de cubierta superior se introducen en la doble cinta. Aquí, la mezcla de reacción se esponja y se endurece. Después de abandonar la doble cinta, la barra sin fin se recorta en las dimensiones deseadas. De este modo se pueden producir elementos de tipo sándwich con capas de cubierta metálicas o elementos de aislamiento con capas de cubierta flexibles.

20 Los elementos compuestos se pueden producir también de forma discontinua. Los componentes de partida, a este respecto, se mezclan la mayoría de las veces a una temperatura de 15 a 35 °C, preferentemente de 20 a 30 °C. La mezcla de reacción se puede verter con máquinas de dosificación de alta o baja presión en herramientas de apoyo cerradas.

La densidad de los materiales esponjados duros producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención es de 10 a 400 kg/m³, preferentemente de 20-200, en particular de 30 a 100 kg/m³.

El espesor de los elementos compuestos habitualmente es de 5 a 300 mm, preferentemente de 5 a 250 mm.

30 Se encuentran indicaciones más detalladas acerca de las sustancias de partida, precursores, catalizadores así como coadyuvantes y/o aditivos empleados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch, tomo 7, "Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag München, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención, con condiciones de procesamiento constantes se han podido constatar una mejora de la adherencia, una menor sensibilidad a alteraciones de fondo así como una conversión significativa mayor de los grupos de NCO, en particular también en la zona marginal de los elementos de tipo sándwich. Se requiere una conversión lo más elevada posible de los grupos de NCO, ya que una conversión incompleta, en particular en la zona marginal, tiene como consecuencia una subreticulación de la espuma que puede ser responsable de puntos débiles locales en relación con la mecánica de la espuma. El comportamiento en incendios y la conductividad térmica de la espuma permanecieron sin alterar. Con el procedimiento de acuerdo con la invención, en caso de condiciones de producción variables se ha podido evitar el aumento que esto conlleva en el caso normal de la vulnerabilidad a alteración de fondo, el empeoramiento de la adherencia de la espuma a capas de cubierta metálicas así como una conversión reducida de los grupos isocianato.

La invención se ha de explicar con más detalle con los siguientes ejemplos.

Materias primas empleadas

- 45
- Poliesterol 1 preparado a partir de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol, funcionalidad 2, NOH 250 mg KOH/g
 - Poliesterol 2 preparado a partir de anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol, monoetilenglicol y ácido oleico, funcionalidad 1,8, NOH 200 mg KOH/g
 - Polieteterol 1 preparado a partir de propilenglicol y óxido de propileno, funcionalidad 2, NOH 100 mg KOH/g
 - Polieteterol 2 preparado a partir de monoetilenglicol y óxido de etileno, funcionalidad 2, NOH 200 mg/KOH/g

50

 - Agente ignífugo TCPP (fosfato de triscloroisopropilo)
 - Estabilizante Tegostab[®] B 8443 (Degussa)
 - Catalizador 1 catalizador de trimerización (sal de un ácido carboxílico disuelta en polioliol)
 - Catalizador 2 catalizador de PUR que contiene amina
 - Agente expansor 1 *n*-pentano

55

 - Agente expansor 2 ZM 99 (agua en propilenglicol)
 - Isocianato 1 MDI monomérico (Lupranat[®] ME, BASF AG)

- Isocianato 2 MDI polimérico (Lupranat[®]M 20W o Lupranat[®] M 20S, BASF AG)
- Isocianato 3 MDI polimérico (Lupranat[®]M 50, BASF AG)
- Isocianato 4 MDI polimérico (Lupranat[®]M 70R, BASF AG)
- Isocianato 5 MDI polimérico (Lupranat[®]M 200R, BASF AG)

5 Preparación de los prepolímeros

Ejemplo 1

100 partes de isocianato 2 se dispusieron en un matraz redondo y se calentaron a 60 °C. Con nitrógeno se añadieron 1,7 partes de poliesterol 2 y a continuación se agitó durante 2 horas a 80 °C. Se enfrió el prepolímero (número 1) y se determinó la viscosidad y el contenido de NCO.

10 El prepolímero tenía un contenido de NCO del 26,3 % en peso y una viscosidad a 25 °C de 1780 mPas.

Ejemplo 2

100 partes de isocianato 2 se dispusieron en un matraz redondo y se calentaron a 60 °C. Con nitrógeno se añadieron 8 partes de poliesterol 2 y a continuación se agitó durante 2 horas a 80 °C. Se enfrió el prepolímero (número 2) y se determinaron la viscosidad, el contenido de NCO así como la distribución de núcleo.

15 El prepolímero tenía un contenido de NCO del 28,2 % en peso, una viscosidad a 25 °C de 910 mPas y un contenido de MDI de 2 núcleos del 34,6 % en peso.

Ejemplo 3

20 Se dispusieron 100 partes de isocianato 2 en un matraz redondo y se calentaron a 60 °C. Con nitrógeno se añadieron 4,5 partes de poliesterol 2 así como 4,5 partes de polieterol 1 y a continuación se agitó durante 2 horas a 80 °C. El prepolímero (número 9) se enfrió y se determinó la viscosidad y el contenido de NCO.

El prepolímero tenía un contenido de NCO del 27,8 % en peso y una viscosidad a 25 °C de 860 mPas y un contenido de MDI de 2 núcleos del 33,1 % en peso.

Todos los demás prepolímeros se prepararon según el mismo procedimiento. A este respecto, la cantidad del componente de polioli se varió según el valor de NCO objetivo deseado.

25 Tabla 1. Constituyentes de los prepolímeros y datos analíticos (n.d. = no determinado)

Prepolímero N°	Comp. de iso	Comp. de polioli	NCO [%]	Viscosidad [25 °C, mPas]	Parte de dos núcleos [% en peso]
1	Isocianato 2	Poliesterol 2	26,3	1780	n.d.
2	Isocianato 2	Poliesterol 2	28,2	910	34,6
3	Isocianato 2	Poliesterol 2	29,4	540	n.d.
4	Isocianato 1	Poliesterol 2	27,5	Sólido, (20 a 75 °C)	80,4
5	Isocianato 4	Poliesterol 2	27,5	3400	24,3
6	Isocianato 5	Poliesterol 2	27,4	14100	17,2
7	Isocianato 2	Polieterol 1	28,0	620	35,6
8	Isocianato 2	Polieterol 2	28,2	660	35,1
9	Isocianato 2	Poliesterol 2 + Polieterol 1	27,8	860	33,1

30 Se determinó la viscosidad de los prepolímeros con un viscosímetro de rotación Haake VT 500 a 25 °C directamente después de la finalización de la síntesis de prepolímero (valores indicados). Se determinó el contenido de NCO de los prepolímeros también directamente después de la finalización de la síntesis del siguiente modo: el prepolímero se disolvió en *N*-metilpirrolidona (NMP) y se mezcló con un exceso de di-*n*-hexilamina. El exceso de amina se retrovaloró con ácido clorhídrico.

La parte de dos núcleos de los prepolímeros se analizó mediante cromatografía en gel (análisis de índice de refracción). Los datos de análisis obtenidos se transformaron después de una calibración previa con MDI monomérico en porcentaje en peso.

Preparación de materiales esponjados duros de poliuretano o poliisocianurato. A partir de los poliols, agentes ignífugos y estabilizantes se preparó mediante mezcla un componente de polioliol. El componente de polioliol y el prepolímero, con adición de catalizador y agente expansor, se esponjaron de tal manera que el tiempo de fraguado (tiempo de formación de filamentos) ascendió respectivamente a 45 segundos y la densidad aparente respectivamente a 45 g/l.

Para la medición de la adherencia entre la espuma y la capa de cubierta, en el laboratorio se prepararon probetas con la dimensión 200 x 200 x 80 mm con dos capas de cubierta metálicas en un molde de metal atemperable a 50 °C. Después del endurecimiento del sistema se serraron del centro probetas con la dimensión 100 x 100 x 80 mm y se determinó la adherencia de la espuma a las capas de cubierta según DIN EN ISO 527-1 / DIN 53292.

La conversión de NCO se determinó mediante espectroscopía IR. A este respecto, según un procedimiento reproducible se extrajo respectivamente una probeta del centro y del borde de los elementos de tipo sándwich producidos y se midió mediante espectroscopía de ATR-FTIR (disposición Golden Gate). La extinción (E) de la banda de NCO a 2270 cm⁻¹ se relacionó con la extinción de una banda de referencia de compuestos aromáticos a 1600 cm⁻¹: $E_{NCO} = E_{2270\text{cm}^{-1}} / E_{1600\text{cm}^{-1}}$. Se calculó la conversión mediante la reducción de la proporción de extinción del sistema que ha reaccionado en relación con un sistema de partida que no ha reaccionado (ningún catalizador):

$$\text{Conversión} = [1 - (E_{NCO\text{reaccionado}} / E_{NCO\text{no reaccionado}})] * 100.$$

Los elementos de tipo sándwich se produjeron en la doble cinta (60 °C) con una velocidad de cinta de 6 m/min (80 mm de espesor). Se determinó la frecuencia de las alteraciones de fondo después de la retirada de la capa de cubierta del lado de elemento inferior según un procedimiento óptico. Se recurrió como ejemplos comparativos a: i) temperatura de doble cinta de 55 °C y ii) empleo de chapas contaminadas (las chapas contenían en el lado posterior una cantidad aumentada de impurezas, detectadas con espectroscopía TOF-SIMS).

Tabla 2 Lupranat[®] M 50 esponjado (Ejemplo comparativo 1) así como sistemas de prepolímero en condiciones de ensayo constantes. Los elementos de tipo sándwich para la valoración de las alteraciones de fondo se produjeron con una temperatura de doble cinta de 60 °C y calidad de chapa constante. La conductividad térmica (21,4 mW/mK a 23 °C según DIN 52612) de los sistemas 1-9 era idéntica.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Poliesterol 1	48	48	48	48	48	48	48	48	68
Poliesterol 2	20	20	20	20	20	20	20	20	-
Polieterol 2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Agente ignífugo	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Estabilizante	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Catalizador 1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Catalizador 2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Agente expansor 1	13	14	14	14	14	14	14	14	14
Agente expansor 2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Isocianato 3	190								
Prepolímero 2		210							210
Prepolímero 4			210						
Prepolímero 5				210					
Prepolímero 6					210				
Prepolímero 7						210			

(continuación)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Prepolímero 8							210		
Prepolímero 9								210	
Índice	340	340	330	330	330	335	340	333	330
Adherencia [N/mm ²]	0,11	0,15	0,14	0,18	0,16	0,16	0,15	0,16	0,12
Cantidad de las alteraciones de fondo	media	reducida	reducida	reducida	reducida	reducida	reducida	reducida	media
Conversión de NCO (centro)	91 %	94 %	93 %	95 %	93 %	94 %	94 %	95 %	93 %
Conversión de NCO (borde)	85 %	89 %	88 %	87 %	89 %	88 %	88 %	89 %	87 %

Tabla 3. Ejemplo de la influencia de condiciones de procesamiento no constantes: temperatura de doble cinta de 55 °C (Ejemplos 1 y 2) así como empleo de chapas contaminadas (Ejemplos 3 y 4).

	10	11	12	13
Poliesterol 1	48	48	48	48
Poliesterol 2	20	20	20	20
Polieterol 2	10	10	10	10
Agente ignífugo	20	20	20	20
Estabilizante	2	2	2	2
Catalizador 1	1,5	1,5	1,5	1,5
Catalizador 2	1,5	1,5	1,5	1,5
Agente expansor 1	13	14	13	14
Agente expansor 2	0,7	0,7	0,7	0,7
Isocianato 3	190		190	
Prepolímero 2		210		210
Índice	340	340	340	340
Adherencia [N/mm ²]	0,08	0,12	0,07	0,1
Cantidad de las alteraciones de fondo	elevada	media	elevada	media

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de materiales esponjados duros de poliuretano o poliisocianurato mediante reacción de poliisocianatos a) con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) en presencia de agentes expansores c), **caracterizado porque** como poliisocianatos a) se emplean prepolímeros que contienen grupos isocianato con un contenido de NCO en el intervalo del 25 al 31 % en peso, en relación con el peso del prepolímero, preparados mediante reacción de ai) mezclas de difenilmetanodiisocianato monomérico y polimérico con al menos un compuesto con más de un átomo de hidrógeno reactivo con grupos isocianato aii) y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) contienen al menos un poliesteralcohol bi) que contiene al menos un componente de partida que es hidrófobo.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los prepolímeros que contienen grupos isocianato presentan un contenido de NCO en el intervalo del 26 - 30 % en peso, en relación con el peso del prepolímero.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los prepolímeros que contienen grupos isocianato presentan un contenido de difenilmetanodiisocianato de dos núcleos del 28 - 38 % en peso, en relación con el peso del prepolímero, preferentemente del 30 al 36 % en peso.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las mezclas de difenilmetanodiisocianato monomérico y polimérico ai) presentan un contenido de NCO del 29 al 33 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las mezclas de difenilmetanodiisocianato monomérico y polimérico ai) presentan una parte de MDI de 2 núcleos monomérico del 41 ± 5 % en peso en relación con el peso de la mezcla.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los polioles de funcionalidad al menos 2 para la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato son polieteralcoholes aii).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los polieteralcoholes aii) presentan un número hidroxilo de 50 a 300 mg KOH/g.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los polioles de funcionalidad al menos 2 aii) para la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato son poliesteralcoholes.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los poliesteralcoholes aii) presentan un número hidroxilo de 50 a 400 mg KOH/g.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los poliesteralcoholes aii) se han preparado mediante el uso conjunto de al menos un componente inicial hidrófobo.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los polioles aii) para la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato son mezclas de polieteralcoholes y poliesteralcoholes.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliesteralcohol bi) presenta un número hidroxilo de 100 a 300 mg KOH/g.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente inicial hidrófobo para la preparación del poliesteralcohol bi) es ácido oleico.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliesteralcohol bi) se emplea en mezcla con al menos un polieteralcohol bii) y/o al menos un poliesteralcohol biii), **caracterizado porque** el poliesteralcohol biii) se ha preparado sin el uso de un componente inicial hidrófobo.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** en el componente b) el poliol bi) se emplea en una cantidad del 20 - 90 % en peso, el poliol bii), en una cantidad del 5 - 30 % en peso y biii), en una cantidad del 0 - 90 % en peso, ascendiendo la suma de bi), bii) y biii) a 100.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como agente expansor se emplean agentes expansores físicos y opcionalmente agentes expansores químicos.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** como agente expansor químico se usa agua y como agente expansor físico, hidrofluorocarbonos.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** como agente expansor químico se usan ácidos carboxílicos, preferentemente ácido fórmico, y como agente expansor físico, hidrofluorocarbonos.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** como agente expansor químico se usa agua y como agente expansor físico hidrocarburos, preferentemente homólogos del pentano, de forma

particularmente preferente *n*-pentano.

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** como agente expansor químico se usan ácidos carboxílicos, preferentemente ácido fórmico y como agente expansor físico hidrocarburos, preferentemente homólogos del pentano, de forma particularmente preferente *n*-pentano.