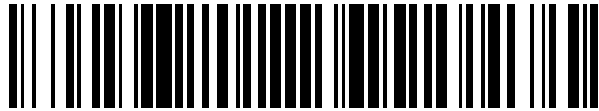


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 580**

51 Int. Cl.:

B29C 44/46

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2008 E 08709143 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2125323**

54 Título: **Método para producir elementos compuestos con base en material espumado a base de isocianato**

30 Prioridad:

28.02.2007 EP 07103221

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

10.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERAEDTS, MARTIN;
CLAMOR, OLIVER;
KAMPF, GUNNAR;
FABISIAK, ROLAND;
HENSIEK, RAINER;
BALBO-BLOCK, MARCO;
TOMASI, GIANPAOLO y
ILLICHMANN, WERNER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 553 580 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

Método para producir elementos compuestos con base en material espumado a base de isocianato

5 La invención se refiere a un método para producir elementos compuestos a partir de al menos una capa de cobertura y una mezcla de reacción formadora de espuma, la cual se aplica sobre la capa de cobertura inferior por medio de un rastrillo parado fijo.

10 La producción de elementos compuestos a partir de capas de cobertura principalmente metálicas y un núcleo de espumas a base de isocianato, casi siempre espumas de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR), también denominados con frecuencia elementos de sándwich, sobre equipos de banda doble que funcionan continuamente, en la actualidad se practica a gran escala. Además de los elementos de sándwich para aislamiento de refrigeración, los elementos para la configuración de fachadas de los más diversos edificios ganan cada vez más importancia. Como capas de cubierta, además de las chapas de acero revestidas, también se emplean chapas de acero inoxidable, cobre o aluminio. En los elementos de fachada principalmente la estructura de la superficie del límite de la espuma con la capa de cobertura 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 capa de cobertura 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 cobertura 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 cobertura inferior. Es frecuente el caso en que la capa de cobertura 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 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.

25 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, tal como se divulgan en la WO 2005/011950 A2.

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 cobertura inferior. En este caso, el rastrillo está parado en dirección del movimiento de la banda y oscila a través de la anchura del elemento. Lo desventajoso de este tipo de aplicación es que no puede impedirse completamente la formación de sopladuras en el lado superior, ya que siempre se forman burbujas de aire en la mezcla de reacción debido a la manera de aplicación. Esta desventaja es aún más notoria cuanto menor sea el tiempo entre la aplicación de la mezcla de reacción y el inicio 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 cobertura.

40 En un método de corrida rápida alternativo, la mezcla de reacción se aplica mediante aplicación con dedos múltiples sobre la capa de cobertura 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 cobertura 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 hay un surco o al menos un defecto visible de la espuma.

45 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 cobertura. 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.

50 Fue objeto de la presente invención encontrar un método de aplicación para una mezcla de reacción de una espuma rígida a base de isocianato, principalmente un sistema de PUR o PIR, sobre una chapa metálica horizontal u otra

- capa de cobertura flexible o rígida que se transporte continuamente en una dirección horizontal como es habitual para la producción de elementos sándwich usando una banda doble de operación continua. En este caso debería llegarse a una estructura de superficie de la espuma sobre la capa de cobertura inferior, que sea mejor en comparación al estado de la técnica, y principalmente que se llegue a impedir la sopladuras. Además, el método debe conducir a una mejor adhesión entre la capa de cobertura y la espuma rígida. La superficie de la espuma aplicada debe ser principalmente uniforme. Ante todo, el método debe ser adecuado para sistemas de inicio rápido, en cuyo caso deben evitarse las desventajas descritas antes para la aplicación de dedos múltiples y la aplicación con rastrillo oscilante.
- El objeto se logró de manera sorprendente aplicando la mezcla de reacción a la capa de cobertura inferior por medio de un tubo fijo, provisto de orificios, dispuesto en paralelo y en ángulo recto a la dirección de movimiento hacia la capa de cobertura a), en lo sucesivo denominado rastrillo de vertido.
- Por lo tanto, es objeto de la invención un método para producir elementos compuestos que consisten en al menos una capa de cobertura a) y una espuma rígida a base de isocianato b), en cuyo caso la capa de cobertura a) se mueve continuamente y el material de partida para la espuma rígida a base de isocianato b) se aplica sobre la capa de cobertura, en cuyo caso la aplicación del material de partida para la espuma rígida a base de isocianato b) se efectúa por medio de un tubo fijo, provisto de orificios, dispuesto en paralelo y en ángulo recto a la dirección de movimiento hacia la capa de cobertura a), caracterizado porque el material de partida líquido para la espuma rígida a base de isocianato b) se abastece en el centro del tubo provisto de orificios y porque el diámetro del tubo provisto de orificios disminuye desde el centro hacia los bordes del tubo. El término orificios y agujeros pueden utilizarse como sinónimos en lo sucesivo.
- Además, es objeto de la invención un dispositivo para aplicar mezclas de reacción sobre una capa de cubierta que se transporta continuamente, en cuyo caso el dispositivo es un tubo fijo, provisto de orificios, dispuesto en paralelo y en ángulo recto hacia la dirección de movimiento a la capa de cubierta a), caracterizado porque el abastecimiento de la mezcla de reacción está en el centro y el diámetro del tubo provisto de orificios se reduce desde el centro hacia los bordes del tubo.
- El rastrillo de vertido posee, tal como se describió, una forma similar a un tubo, con agujeros en la parte inferior, distribuidos por toda la longitud del rastrillo, y el abastecimiento de la mezcla de reacción está localizado en el centro.
- El rastrillo de vertido tiene una longitud que corresponde en gran medida a la anchura de la instalación de la banda y tiene un diámetro de tubo de 0,2 a 5 cm, preferiblemente de 0,3 a 3 cm. La cantidad de los agujeros a lo largo del rastrillo es, según la longitud del rastrillo, de 20 a 200, preferiblemente de 40 a 100. El diámetro de los agujeros se encuentra en el intervalo de 0,5 a 5 mm, preferiblemente de 1,0 mm a 4 mm y las distancias entre los agujeros es de 5 a 60 mm, preferiblemente de 10 a 30 mm.
- El rastrillo usualmente está dispuesto a una altura de 10 a 30 cm, preferiblemente 15 a 25 cm de la capa de cobertura inferior.
- El diámetro del tubo disminuye desde el centro hacia los extremos del tubo.
- Además, desde el centro hacia los extremos del rastrillo, puede disminuirse el diámetro de los agujeros de salida y/o la distancia de los agujeros. Por medio de estas medidas que se realizan solas o en combinación una con otra, debe mantenerse constante la velocidad de la mezcla de reacción en el tubo y a la salida a través de los agujeros.
- La longitud del tubo puede ser igual a la anchura de la capa de cobertura a). Preferiblemente, la longitud del tubo es más pequeña que la anchura de la capa de cobertura a) a fin de garantizar que la mezcla de reacción no se aplique parcialmente a los lados de la capa de cobertura. En tal caso, el rastrillo de vertido está dispuesto en el centro sobre la capa de cobertura a). Preferentemente, el rastrillo de vertido cubre al menos 70% de la anchura de la capa de cobertura a). En el caso de una anchura de la capa de cobertura de 1,20 m, tal como es habitual en los elementos sándwich, en este caso no se cubriría por parte del rastrillo de vertido una anchura de 25 cm a cada lado. Preferiblemente, el rastrillo de vertido cubre al menos 80% de la anchura de la capa de cobertura a), particularmente preferible al menos 90%.
- El método de la invención es adecuado para todas las espumas rígidas a base de isocianato, tales como espumas de poliuretano (PU), y espumas con grupos uretano e isocianurato, en lo sucesivo denominadas también espumas PUR/PIR o solamente espumas PIR. Para muchas aplicaciones de los elementos compuestos producidos de acuerdo con el método de la invención, en calidad de espuma rígida a base de isocianato se emplea preferiblemente una espuma PIR.
- El método de la invención es particularmente adecuado para espumas con un pequeño tiempo de inicio del sistema. El tiempo de inicio de los sistemas empleados para el método de la invención se encuentra preferentemente por debajo de 15 segundos, preferiblemente por debajo de 12 segundos, particularmente preferible por debajo de 10

- segundos y principalmente por debajo de 8 segundos, a un tiempo de fraguado del sistema de 45 segundos. Por tiempo de inicio se entiende el tiempo entre la mezcla de los componentes polioli y de los componentes isocianato y el inicio de la reacción de uretano. Por tiempo de fraguado se entiende el tiempo desde la mezcla de los componentes de partida de la espuma hasta el momento en el que el producto de reacción ya no es capaz de fluir.
- 5 El tiempo de fraguado se ajusta según el espesor del elemento producido y la velocidad de la banda doble.
- En una modalidad particular del método de la invención, entre la capa de cobertura a) y la espuma rígida a base de isocianato b) puede estar dispuesto un agente facilitador de adhesión c). En calidad de facilitador de adhesión c) 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.
- 10 La aplicación del facilitador de adhesión c) se efectúa en dirección del movimiento de la capa de cobertura a) antes del tubo provisto de orificios. La distancia entre la aplicación del agente facilitador de adhesión c) y la aplicación de los componentes de partida para la espuma rígida a base de isocianato b) puede seleccionarse de tal manera que el facilitador de adhesión c) no reaccione todavía por completo al aplicar los componentes de partida para la espuma rígida a base de isocianato b).
- 15 El facilitador de adhesión c) puede aplicarse mediante cualquier método conocido, por ejemplo mediante aspersión, sobre la capa de cobertura. El facilitador de adhesión se aplica a la capa de cobertura 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 cobertura a). 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.
- 20 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 c). 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 c) tan finamente distribuida y uniforme como sea posible sobre la capa de cobertura que se encuentra abajo, para descargar todo el material aplicado sobre el disco y el coste de mantenimiento del disco sea mínimo.
- 25 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. 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 cobertura inferior. Un disco de este tipo que tiene una configuración similar a una cascada asegura particularmente la aplicación uniforme del facilitador de adhesión sobre la capa de cobertura 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 cobertura 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 cobertura, 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 cobertura que va a mojarse.
- 35 Es posible usar un disco con 2 a 4, preferiblemente 2 a 3, particularmente preferible 2 cascadas.
- Un dispositivo de descarga de este tipo para el facilitador de adhesión c) está descrito, por ejemplo, en la WO 2006/029786.
- 45 El método de la invención y el dispositivo descrito son adecuados principalmente para sistemas con propelentes físicos, principalmente pentanos. Además, el método de la invención es adecuado preferiblemente para la producción de elementos compuestos con capas de cobertura rígidas.
- En calidad de capa de cobertura a), pueden utilizarse capas de cobertura flexibles o rígidas, preferiblemente rígidas tales como placas de yeso, mantas de fibras de vidrio, láminas de aluminio, chapas de aluminio, cobre o 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.
- 50 La capa de cobertura a) 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

cobertura 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 c).

5 En el método de la invención, al usar chapas y láminas como placas de cobertura, una tras otra las capas de cobertura 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 partida para la espuma rígida a base de isocianato b) por medio del rastrillo fijo de la invención, se cura (o fragua) en la banda doble y finalmente se corta a la longitud deseada.

10 Las espumas rígidas a base de isocianato b), empleadas para el método de la invención, 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.

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

15 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.

20 Con frecuencia también se usan los llamados isocianatos polifuncionales modificados, es decir productos que se obtienen mediante reacción química de di- y poliisocianatos. 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.

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

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.

30 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.

35 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 sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos.

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

40 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).

45 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.

50 Como sustancias de inicio con al menos 2, preferiblemente 2 a 8 grupos hidroxilo en la molécula preferentemente se emplean trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 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.

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.

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

10 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 eventualmente 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 poliols.

15 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.

20 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 líquidos a temperatura ambiente y se evaporan en las condiciones de la reacción de uretano. El punto de ebullición de estos compuestos se encuentra preferentemente 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.

25 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.

30 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.

35 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 poliols, propelente, sistema catalizador y eventualmente estabilizantes de espuma, agentes ignífugos y otros aditivos.

40 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 triscloroisopropilo, fosfonato de dietileno, fosfato de trietilo y/o fosfato de difenil-cresilo.

45 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.

50 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*; 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.

Indicaciones más detalladas sobre las materias primas, propelentes, catalizadores así como adyuvantes y/o aditivos para la realización del método de la invención 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.

5 Para producir espumas rígidas a base de isocianato, 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, preferiblemente de 115 a 180.

10 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.

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.

15 Habitualmente, las espumas rígidas a base de isocianato 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 este se hace reaccionar con los poliisocianatos o mezclas de los poliisocianatos y opcionalmente propelentes, también denominados componente isocianato.

20 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.

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.

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

25 En la figura 1, está representado el tubo para descargar las espumas rígidas desde adelante y en la figura 2, de lado. Aquí, 1 significa la dirección de flujo de la mezcla de reacción, 2 significa el dispositivo de abastecimiento de la mezcla de reacción, 3 significa el tubo de descarga con los orificios, 4 significa la capa de cobertura y 5 significa la capa de espuma que se genera sobre la capa de cobertura inferior.

La invención se describirá con mayor detalle en los siguientes ejemplos.

30 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, índices de hidroxilo 400 mg KOH/g
35 26 partes	Polieterol 2 compuesto de óxido de propileno y sacarosa como iniciador, IOH 400 mg KOH/g
5 partes	Polieterol 3 compuesto de óxido de propileno y trimetilolpropano como iniciador, IOH 200 mg KOH/g
20 partes	agente ignífugo 1 triscloroisopropilfosfato, TCPP
2 partes	estabilizante que contiene silicona
40 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%

ES 2 553 580 T3

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.

5 B) Composición de un sistema PIR

Componente polioliol (componente A)

66 partes	Poliesterol 1 compuesto de anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y ácido oleico, funcionalidad 1,8, índices de hidroxilo 200 mg KOH/g
30 partes	agente ignífugo 1 triscloroisopropilfosfato, TCPP
10 1,5 partes	estabilizante 1 estabilizante que contiene silicona
1,5 partes	catalizador 1 catalizador de PIR, sal de un ácido carboxílico
1 parte	catalizador 2 catalizador de PUR
	Propelente 1 n-pentano
	Propelente 2 agua
15	Propelente 3 ácido fórmico acuoso al 85%

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 mezclaron en tales proporciones que el índice estuvo en la región de 350 y se logró una densidad de espuma de 43 g/L.

20 El sistema de poliuretano o de poliisocianurato b) se aplicó sucesivamente por medio de un rastrillo de vertido oscilante y un rastrillo de vertido fijo.

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.

25 El rastrillo fijo tenía las dimensiones 100 cm x 1,5 cm, poseía 90 agujeros con un diámetro de 1,6 mm y una distancia entre agujeros de 11 mm.

La tasa de aplicación fue en ambos sistemas de rastrillo de 16,1 kg/min.

La capa de cobertura 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 5,5 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 60 mm.

30 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.

35 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 cobertura inferior, es decir de la capa de cobertura 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 la 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. 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 en la superficie.

40

Los diversos experimentos con diferentes sistemas de espuma rígida, con rastrillo de vertido oscilante es y fijos, se comparan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros experimentales y resultados. Se evalúan la uniformidad de la capa aplicada sobre la superficie de la capa de cobertura.

Exp. No.	Sistema de espuma	Sistema de rastrillo	Resistencia a presión [N/mm ²]	Resistencia a tracción [N/mm ²]	Adhesión [N/mm ²]	Apariencia de aplicación	Cantidad de sopladuras /defectos de superficie
1 (V)	PUR	oscil.	0,114	0,14		Patrón de surco	12 %
2	PUR	Parado	0,117	0,16		Plano y sin patrón	2 %
3 (V)	PIR	oscil.				Patrón de surco	10 %
4	PIR	parado				Plano y sin patrón	1 %
V – Ejemplo comparativo							

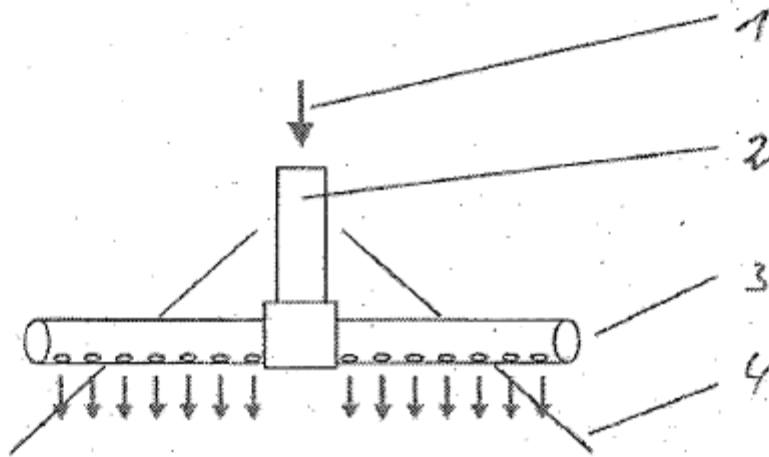
5

Los resultados en la tabla 1 muestran que la frecuencia de la formación de defectos superficiales en el área limítrofe con las capas de cobertura metálicas se reduce significativamente por el uso del rastrillo de vertido fijo 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 cobertura.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir elementos compuestos, que se componen al menos de una capa de cobertura a) y una espuma rígida a base de isocianato b), en la cual la capa de cobertura a) se mueve continuamente y el material de inicio para la espuma rígida a base de isocianato b) se aplica sobre la capa de cobertura, en cuyo caso la descarga del material de inicio líquido para la espuma rígida a base de isocianato b) se efectúa por medio de un tubo provisto de orificios, parado fijo, dispuesto en paralelo y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa de cobertura a), caracterizado porque el material de inicio para la espuma rígida a base de isocianato b) se abastece en el centro del tubo provisto de orificios y porque el diámetro del tubo provisto de orificios se disminuye desde el centro hacia los bordes del tubo.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la anchura del tubo provisto de orificios corresponde al menos al 70% de la anchura de la capa de cobertura a), en cuyo caso el tubo provisto de orificios está dispuesto de tal manera que una región igualmente ancha en cada uno de los bordes de la capa de cobertura no está cubierta por el tubo.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tubo provisto de agujeros está dispuesto a una altura de 10 a 30 cm por encima de la capa de cobertura a).
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro del tubo es de 0,2 a 5 cm.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro de los orificios es de 0,5 a 5 mm.
6. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la distancia de los orificios entre sí es de 5 a 60 mm.
- 20 7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se disminuye el diámetro de los orificios desde el centro hacia los bordes.
8. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se disminuye la distancia de los orificios desde el centro hacia los bordes.
9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la espuma rígida a base de isocianato b) contienen grupos de isocianurato.
- 25 10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la descarga del material de inicio para la espuma rígida a base de isocianato b) se aplica un facilitador de adhesión c) sobre la capa de cobertura a).
11. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de facilitador de adhesión c) se emplea un sistema de poliuretano reactivo mono- o multicomponente.
- 30 12. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el facilitador de adhesión c) se aplica sobre la capa de cobertura por medio de un disco giratorio que se encuentra en dirección del movimiento de la capa de cobertura a) antes del tubo provisto de orificios.
- 35 13. Dispositivo para descargar mezclas de reacción sobre una capa de cobertura transportada continuamente, en cuyo caso el dispositivo es un tubo provisto de orificios, parado fijo, dispuesto en paralelo y en ángulo recto hacia la dirección de movimiento a la capa de cobertura a), caracterizado porque el abastecimiento de la mezcla de reacción se encuentra en el centro y el diámetro del tubo provisto de orificios disminuye desde el centro hacia los bordes del tubo.

Figura 1



5

Figura 2

