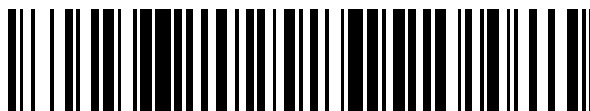


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 060**

51 Int. Cl.:

B32B 7/02	(2006.01) C08G 101/00	(2006.01)
B32B 27/06	(2006.01) B29C 44/46	(2006.01)
B32B 27/18	(2006.01) C08J 9/02	(2006.01)
B32B 27/40	(2006.01)	
B32B 1/08	(2006.01)	
C08J 9/14	(2006.01)	
C08G 18/22	(2006.01)	
C08G 18/40	(2006.01)	
C08G 18/42	(2006.01)	
C08G 18/18	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014 PCT/EP2014/051980**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO2014124824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14704762 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2956246**

54 Título: **Procedimiento para la producción de elementos compuestos**

30 Prioridad:

13.02.2013 EP 13155029

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

27.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JACOBMEIER, OLAF y
KAMPF, GUNNAR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 620 060 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 producción de elementos compuestos

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de elementos compuestos que comprenden al menos una capa de cobertura y al menos una capa de espuma rígida con base de isocianato por medio de un dispositivo de aplicación fijo, en el que el material de partida fluido comprende los siguientes componentes: A) al menos un poliisocianato, B) al menos un compuesto, que reacciona con grupos isocianato formándose uretano, C) al menos un agente propelente, D) catalizadores que comprenden al menos un compuesto D1) que cataliza la formación de isocianurato y al menos un compuesto D2) que cataliza la formación de poliuretano que contiene al menos un grupo amino, y E) dado el caso adyuvantes y aditivos, en el que el componente A) y el componente B) se emplean de manera que el índice de isocianato asciende a al menos 180, y en el que la razón en peso del compuesto D2) con respecto al compuesto D1) asciende a desde 0,75 hasta 8.

10 La producción de elementos compuestos a partir de en particular capas de cobertura metálicas y un núcleo de espumas con base de isocianato, la mayoría de las veces espumas de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR), a menudo también denominados como elementos de tipo sándwich, actualmente se ponen en práctica a gran escala en dispositivos de banda doble de funcionamiento continuo.

15 Aparte de elementos de tipo sándwich para el aislamiento de almacenes frigoríficos, los elementos para la configuración de fachadas de los edificios más diversos adquieren cada vez más importancia. A este respecto como capas de cobertura se emplean aparte de chapas de acero recubiertas también chapas de acero inoxidable, cobre o aluminio. Por los motivos más diversos a menudo en el caso de la producción de los elementos de tipo sándwich aparecen inclusiones de aire no deseadas entre las dos capas de cobertura y la espuma con base de isocianato, llamadas cavidades. Estas inclusiones de aire entre chapa y espuma pueden llevar, especialmente en el caso de grandes cambios de temperatura y tonalidades de color oscuras de la capa de cobertura en la aplicación como elemento de construcción, a abolladuras de la chapa y hacer que la pared sea poco vistosa.

Además se reduce la adherencia entre la espuma aislante y las capas de cobertura.

25 El documento WO 2009/077490 describe un procedimiento para la producción de elementos compuestos que comprenden al menos una capa de cobertura b) y al menos una capa de espuma rígida con base de isocianato. Aunque este procedimiento ya proporciona capas de espuma rígida con pocos defectos de superficie (cavidades) y una buena estructura de superficie del límite de espuma con respecto a la capa de cobertura adyacente, la estructura de superficie de la espuma requiere una mejora.

30 El documento DE102005041763 da a conocer el empleo de un sistema de catalizadores de un catalizador de poliuretano con base de un compuesto de amina terciaria y un catalizador de poliisocianurato, seleccionado de sal de metal alcalinotérreo, alcalino o amonio de un ácido carboxílico para la producción de espumas rígidas de poliisocianurato impulsadas con ácido fórmico.

35 Por tanto, existe el objetivo de desarrollar un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano, que minimice de manera constante o evite completamente la formación de cavidades en la superficie de espumas rígidas con base de isocianato tanto con respecto a la capa de cobertura superior, así como con respecto a la inferior, y por consiguiente conduce a espumas con buena adherencia y calidad de superficie.

40 El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la producción de elementos compuestos que comprenden al menos una capa de cobertura b) y al menos una capa de espuma rígida con base de isocianato a), que se aplica como material de partida a*) fluido sobre la capa de cobertura b), mientras que la capa de cobertura b) se mueve continuamente, en el que la aplicación tiene lugar por medio de un dispositivo de aplicación c) fijo, caracterizado porque el material de partida a*) comprende los siguientes componentes:

A) al menos un poliisocianato,

B) al menos un compuesto, que reacciona con grupos isocianato formándose uretano,

45 C) al menos un agente propelente,

D) catalizadores que comprenden al menos un compuesto D1) que cataliza la formación de isocianurato y al menos un compuesto D2) que cataliza la formación de poliuretano, que se diferencia del compuesto D1), y

E) dado el caso adyuvantes y aditivos,

en el que el compuesto D2) contiene al menos un grupo amino, el componente A) y el componente B) a E) se emplean de manera que el índice de isocianato asciende a al menos 180, y la razón en peso del compuesto D2) con respecto al compuesto D1) asciende a desde 0,75 hasta 8.

La invención se explicará a continuación con mayor detalle. Las combinaciones de formas de realización preferidas no se salen del marco de la presente invención. Esto es válido en particular en relación a las formas de realización señaladas como preferidas de los componentes A) a E) individuales de la presente invención y en relación a la combinación de componentes A) a E) preferidos con formas de realización preferidas del procedimiento de aplicación.

Componente A

En el contexto de la presente invención, se entiende por poliisocianato un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir que la funcionalidad asciende a al menos 2. Siempre que los poliisocianatos empleados o una mezcla de varios poliisocianatos, no tengan una funcionalidad uniforme, entonces el valor medio ponderado de la funcionalidad del componente A) ascenderá a al menos 2.

Como poliisocianatos A) se consideran los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente los aromáticos, conocidos en sí mismos. Los isocianatos polifuncionales de este tipo ya se conocen en sí mismos o pueden prepararse según métodos ya conocidos. Los isocianatos polifuncionales también pueden emplearse en particular como mezclas, de modo que en este caso el componente A) contenga diferentes isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que se consideran como poliisocianato presentan dos (en lo sucesivo llamados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

En detalle pueden mencionarse en particular: diisocianatos de alquileo con de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo, como 1,12-diisocianato de dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, y preferiblemente 1,6-diisocianato de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotoluileno así como las mezclas de isómeros correspondientes, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano así como las mezclas de isómeros correspondientes, y preferiblemente poliisocianatos aromáticos, como 2,4- y 2,6-diisocianato de toluileno y las mezclas de isómeros correspondientes, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano y las mezclas de isómeros correspondientes, mezclas de 4,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI en bruto) y mezclas de MDI en bruto y diisocianatos de toluileno.

Especialmente adecuados son 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftileno (NDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de toluileno (TDI), 3,3'-diisocianato de dimetil-difenilo, 1,2-diisocianato de difeniletano y/o diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de 1-metil-ciclohexano y 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano.

Se prefieren especialmente como poliisocianatos del componente A) las siguientes formas de realización:

i) isocianatos polifuncionales con base de diisocianato de toluileno (TDI), principalmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;

ii) isocianatos polifuncionales con base de diisocianato de difenilmetano (MDI), principalmente 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, que también se denomina isocianato de polifenilpolimetileno, o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano mencionados previamente, o MDI en bruto, que se genera durante la producción de MDI, o mezclas de al menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular mencionados previamente;

iii) mezclas de al menos un isocianato aromático según la forma de realización i) y al menos un isocianato aromático según la forma de realización ii).

Como poliisocianato se prefiere especialmente diisocianato de difenilmetano polimérico. En el caso de diisocianato de difenilmetano polimérico (en lo sucesivo llamado MDI polimérico) se trata de una mezcla de MDI de dos núcleos y productos de condensación oligoméricos y por lo tanto derivados de diisocianato de difenilmetano (MDI). Los poliisocianatos también pueden estar compuestos preferiblemente por mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

- MDI polimérico contiene, aparte de MDI de dos núcleos, uno o varios productos de condensación de varios núcleos del MDI con una funcionalidad de más de 2, en particular 3 ó 4 ó 5. MDI polimérico se conoce y se denomina frecuentemente como isocianato de polifenilpolimetileno o también MDI oligomérico. MDI polimérico habitualmente está compuesto por una mezcla de isocianatos con base de MDI de diferente funcionalidad. Habitualmente se emplea MDI polimérico en mezcla con MDI monomérico.
- La funcionalidad (media) de un poliisocianato que contiene MDI polimérico puede variar en el intervalo de desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 5, en particular desde 2,3 hasta 4, en particular desde 2,4 hasta 3,5. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales con base de MDI con diferentes funcionalidades es en particular el MDI en bruto que se obtiene como producto intermedio al producir MDI.
- Se conocen isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales con base de MDI y se venden, por ejemplo, por BASF Polyurethanes GmbH con el nombre de Lupranat®.
- Preferiblemente la funcionalidad del componente A) asciende a al menos dos, en particular al menos 2,2 y de manera especialmente preferible al menos 2,4. La funcionalidad del componente A) asciende a preferiblemente desde 2,2 hasta 4 y de manera especialmente preferible desde 2,4 hasta 3.
- Preferiblemente el contenido en grupos isocianato del componente A) asciende a desde 5 hasta 10 mmol/g, en particular desde 6 hasta 9 mmol/g, de manera especialmente preferible desde 7 hasta 8,5 mmol/g. El experto sabe que el contenido en grupos isocianato en mmol/g y el llamado peso equivalente en g/equivalente tienen una relación recíproca. El contenido en grupos isocianato en mmol/g se deduce del contenido en % en peso según la norma ASTM D-5155-96 A.
- En una forma de realización particularmente preferida, el componente A) está compuesto por al menos un isocianato polifuncional seleccionado de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el contexto de esta forma de realización preferida, el componente (a1) contiene de manera especialmente preferible diisocianato de difenilmetano oligomérico, y presenta una funcionalidad de 2,4.
- La viscosidad del componente A) empleado puede variar en un intervalo amplio. Preferiblemente el componente A) presenta una viscosidad de desde 100 hasta 3000 mPa*s, de manera especialmente preferible desde 200 hasta 2500 mPa*s.
- Frecuentemente también se emplean poliisocianatos modificados, es decir productos que se obtienen mediante la reacción química de poliisocianatos orgánicos y que presentan al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. Pueden mencionarse especialmente poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.
- En detalle se consideran por ejemplo: poliisocianatos orgánicos, preferiblemente aromáticos que contienen grupos uretano con contenidos de NCO de desde el 33,6 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 31 hasta el 21% en peso, con respecto al peso total, por ejemplo 4,4'-diisocianato de difenilmetano modificado, mezclas de 4,4'- y 2,4'-diisocianato de difenilmetano modificadas, o MDI en bruto o 2,4- o 2,6-diisocianato de toluileno modificado, con dioles de bajo peso molecular, trioles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles con pesos moleculares de hasta 6000, en particular con pesos moleculares de hasta 1500, mencionándose por ejemplo como di- o polioxialquilenglicoles, que pueden emplearse individualmente o como mezclas, los siguientes: dietilen-, dipropilenglicol, polioxietilen-, polioxipropilen- y polioxipropilenpolioxietilenglicoles, -trioles y/o -tetroles.
- También son adecuados prepolímeros que contienen grupos NCO con contenidos de NCO de desde el 25 hasta el 3,5% en peso, preferiblemente desde el 21 hasta el 14% en peso, con respecto al peso total, producidos a partir de los poliéster- y/o preferiblemente polieterpolioles y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, mezclas de 2,4'- y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4-y/o 2,6-diisocianatos de toluileno o MDI en bruto descritos a continuación.
- Además se ha demostrado la eficacia de poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida y/o anillos de isocianurato, líquidos con contenidos de NCO de desde el 33,6 hasta el 15, preferiblemente del 31 al 21% en peso, con respecto al peso total, por ejemplo con base de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano y/o 2,4- y/o 2,6-diisocianato de toluileno.
- Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse dado el caso entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados como por ejemplo 2,4'-, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, MDI en bruto, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de toluileno. Se ha demostrado especialmente la eficacia y se aplican preferiblemente los siguientes poliisocianatos: mezclas de diisocianatos de toluileno y MDI en bruto o mezclas de poliisocianatos orgánicos que contienen grupos uretano modificados con un contenido de NCO de desde el 33,6 hasta el 15% en peso, en particular aquellos con base de diisocianatos de toluileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, mezclas de isómeros de diisocianato de

difenilmetano o MDI en bruto y en particular MDI en bruto con un contenido en isómeros de diisocianato de difenilmetano de desde el 25 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 30 hasta el 55% en peso.

Componente B

Según la invención el componente B) comprende al menos un compuesto, que reacciona con grupos isocianato formándose uretano. El experto conoce compuestos de este tipo en sí mismos. El componente B) comprende en particular al menos un poliol, es decir un compuesto con al menos dos grupos hidroxilo que reaccionan frente a isocianatos.

Como compuestos del componente B) se emplean preferiblemente poliesterpolioles B1) o una mezcla de poliesterpolioles B1) y polieterpolioles B2), se prefieren especialmente mezclas de uno o varios poliesterpolioles B1) y uno o varios polieterpolioles B2).

Poliesterpolioles B1) adecuados pueden producirse por ejemplo de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o mezclas de aromáticos y alifáticos, de manera especialmente preferible ácidos dicarboxílicos exclusivamente aromáticos y alcoholes polivalentes.

Como ácidos dicarboxílicos se consideran en particular: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. También pueden emplearse derivados de estos ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, tereftalato de dimetilo. A este respecto pueden emplearse los ácidos dicarboxílicos tanto individualmente como en mezcla. En vez de los ácidos dicarboxílicos libres también pueden emplearse los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos o como derivados de ácido dicarboxílico aromáticos se emplean preferiblemente ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en mezcla o solo, preferiblemente se emplean ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico. Se prefiere especialmente el empleo de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, en especial ácido tereftálico. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se emplean preferiblemente mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, glutárico y adípico en razones de cantidad de por ejemplo de 20 a 35: de 35 a 50 : de 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di y multivalentes, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol o sus alcóxilatos. Se emplean preferiblemente etanodiol, dietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol, o sus alcóxilatos o mezclas de al menos dos de los polioles mencionados. Además pueden emplearse poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaproico.

Para producir los poliesterpolioles B1) adicionales también se consideran materias primas con base biológica y/o sus derivados, como por ejemplo, aceite de ricino, ácidos grasos polihidroxilados, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosa silvestre, aceite de cártamo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos con base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

Los polieterpolioles B2) pueden producirse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono con hidróxidos de metales alcalinos, como hidróxido de sodio o potasio, alcóxidos de metales alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio o catalizadores para la alcóxilación de aminas, como dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y/o derivados de imidazol, empleando al menos una molécula iniciadora que contiene de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno unidos, o mediante la polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio, fluoruro y eterato de boro o tierra de batán.

Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden emplearse individualmente, de manera alterna uno tras otro o como mezclas. Óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, se prefiere particularmente óxido de etileno.

Como moléculas iniciadoras se consideran por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, dado el caso N-mono-, N,N'- y N,N'-di-alquilsustituidos con de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, como etilendiamina,

dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano, dado el caso mono- y dialquilsustituídos. Se prefieren especialmente las aminas diprimarias mencionadas, por ejemplo etilendiamina.

- 5 Como moléculas iniciadoras también pueden considerarse: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, y amoniaco.

Se emplean preferentemente alcoholes bi- o multivalentes tales como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

- 10 Los polieterpolioles B2), preferiblemente polioxipropilenpolioles y polioxietilenpolioles, de manera especialmente preferible polioxietilenpolioles, tienen una funcionalidad de preferiblemente de 2 a 6, de manera especialmente preferible de 2 a 4, en particular de 2 a 3 y en especial 2 y pesos moleculares promedio en número de desde 150 hasta 3000 g/mol, preferiblemente de 200 a 2000 g/mol y en particular de 250 a 1000 g/mol.

- 15 En una forma de realización preferida de la invención se emplea un diol alcoxlado, preferiblemente un diol etoxilado, por ejemplo etilenglicol etoxilado, como polieterpoliol B2), preferiblemente se trata a este respecto de polietilenglicol.

En una forma de realización especial de la invención, el componente de polieterol B2) está compuesto exclusivamente por polietilenglicol, preferiblemente con un peso molecular promedio en número de desde 250 hasta 1000 g/mol.

- 20 En una forma de realización especialmente preferida comprende el componente B) tanto al menos un poliesterol B1) así como al menos un polieterol B2). La razón en peso de poliesterpoliol B1) con respecto a polieterpoliol B2) es a este respecto preferiblemente mayor que 1, preferiblemente mayor que 2, de manera especialmente preferible mayor que 4 y en particular mayor que 5,5. Al mismo tiempo la razón en peso poliesterpoliol B1) con respecto a polieterpoliol B2) es preferiblemente menor que 20, en particular menor que 15.

Componente C

- 25 A los agentes propelentes C), que se emplean para la producción de las espumas rígidas de poliuretano, pertenecen preferiblemente agua, ácido fórmico y mezclas de los mismos. Estos reaccionan con grupos isocianato formándose dióxido de carbono y en el caso de ácido fórmico para dar dióxido de carbono y monóxido de carbono. Debido a que estos agentes propelentes liberan el gas a través de una reacción química con los grupos isocianato, se denominan como agentes propelentes químicos. Además, pueden emplearse agentes propelentes físicos, como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Son adecuados en particular líquidos, que son inertes frente a los poliisocianatos A) y que presentan puntos de ebullición por debajo de 100°C, preferiblemente por debajo de 50°C, a presión atmosférica, de modo que se evaporan con la acción de la reacción de poliadición exotérmica. Ejemplos de líquidos de este tipo que se emplean preferiblemente son alcanos, como heptano, hexano, n- e iso-pentano, preferiblemente mezclas técnicas de n- e iso-pentano, n- e iso-butano y propano, cicloalcanos, como ciclopentano y/o ciclohexano, éteres, como furano, éter dimetílico y éter dietílico, cetonas, como acetona y metiletilcetona, éster alquílico del ácido carboxílico, como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo e hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. También pueden emplearse mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Además son adecuados ácidos carboxílicos orgánicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que contienen grupos carboxilo.

- 45 Preferiblemente no se emplean hidrocarburos halogenados como agentes propelentes. Preferiblemente se emplean como agentes propelentes químicos agua, mezclas de agua y ácido fórmico o ácido fórmico, agentes propelentes químicos especialmente preferidos son mezclas de ácido fórmico y agua o ácido fórmico. Preferentemente se emplean como propelentes físicos isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano.

Los agentes propelentes químicos pueden usarse solos, es decir sin la adición de agentes propelentes físicos, o junto con agentes propelentes físicos. Preferiblemente se emplean los agentes propelentes químicos junto con agentes propelentes físicos, prefiriéndose el empleo de mezclas de agua y ácido fórmico o ácido fórmico puro junto con isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano.

- 50 Los agentes propelentes están disueltos o total o parcialmente en el componente de polioli (es decir B+C+D+E) o se adicionan a través de un mezclador estático directamente antes de la espumación al componente de polioli. Habitualmente el agua, las mezclas de agua y ácido fórmico o ácido fórmico están presentes total o parcialmente disueltos en el componente de polioli y el agente propelente físico (por ejemplo, pentano) y dado el caso el resto del

agente propelente químico se adiciona "en línea".

Al componente de poliol se le adiciona *in situ* pentano, eventualmente una parte del agente propelente químico, así como parcial o totalmente el catalizador. Los adyuvantes y aditivos, así como los agentes ignífugos, ya están contenidos en la mezcla de poliol.

- 5 La cantidad empleada del agente propelente o de la mezcla de agentes propelentes es del 1 al 45% en peso, preferiblemente del 1 al 30% en peso, de manera especialmente preferible del 1,5 al 20% en peso, en cada caso con respecto a la suma de los componentes B a E.

10 Si el agua, ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico y agua sirve como agente propelente, entonces se le añade el agua, el ácido fórmico o la mezcla de ácido fórmico y agua preferiblemente al componente de poliol (es decir a la mezcla de los componentes B a E) en una cantidad de desde el 0,2 hasta el 10% en peso, con respecto al peso total de los componentes B a E. La adición del agua, del ácido fórmico o de la mezcla de ácido fórmico y agua puede tener lugar junto con el empleo de los otros agentes propelentes descritos. Preferiblemente se emplea agua en combinación con pentano.

Componente D

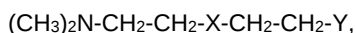
- 15 Según la invención comprende el material de partida a*) como componente D) al menos un compuesto D1), que cataliza la formación de isocianurato y al menos un compuesto D2), que se diferencia del compuesto D1) y que cataliza la formación de poliuretano, en el que la razón en peso del compuesto D2) con respecto al compuesto D1) asciende a desde 0,75 hasta 8.

20 El compuesto D1 es según la invención un catalizador, que cataliza la trimerización de isocianatos (un llamado catalizador de trimerización). Compuestos D1) preferidos son carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos así como carboxilatos de amonio, en particular carboxilatos de sodio, potasio y amonio. Carboxilatos preferidos son formiatos, hexanoatos de etilo y acetatos, en particular formiato y acetato, en especial acetato.

25 El compuesto D2) es según la invención un catalizador de amina. Como compuesto D2) son adecuados por ejemplo los siguientes compuestos: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbenzilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamin-1,6-pentametildietilentriamina, éter bis(2-dimetilaminoetilico), bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y 1,4-diaza-bi-ciclo-(2,2,2)-octano, y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina y dimetiletanolamina.

35 Compuestos D2) especialmente adecuados se seleccionan del grupo que comprende aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbenzilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, pentametildietilentriamina, éter bis(2-dimetilaminoetilico), dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina y dimetiletanolamina.

En una forma de realización especialmente preferida se emplean en el componente de catalizador D2) uno o varios compuestos D2-T) según la siguiente estructura:



40 en la que Y = NR₂ u OH, preferiblemente Y = N(CH₃)₂ u OH, de manera especialmente preferible Y = N(CH₃)₂ y en la que X = NR u O, preferiblemente X = N-CH₃ u O, de manera especialmente preferible X = N-CH₃. A este respecto cada R puede seleccionarse independiente de cada uno de los otros R y representa un resto orgánico compuesto de manera aleatoria con al menos un átomo de C. Preferiblemente R es un grupo alquilo con de 1 a 12 átomos de C, en particular alquilo C1 a C6, de manera especialmente preferible metilo y etilo, en particular metilo.

45 La proporción en peso del compuesto D2-T) en el componente de catalizador D2) asciende preferiblemente a al menos el 25% en peso, preferiblemente al menos el 50% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 75% en peso y en particular es igual al 100% en peso.

50 La razón en peso del compuesto D2) con respecto al compuesto D1) asciende preferiblemente a al menos 0,8; en particular al menos 0,9; preferiblemente al menos 1, en particular al menos 1,1; de manera especialmente preferible al menos 1,2; en particular al menos 1,3; de manera muy especialmente preferible al menos 1,4; en particular al menos 1,5.

Según la invención la razón del componente de catalizador D2) con respecto al componente de catalizador D1) asciende a como máximo 8. En el caso de una razón mayor no se presenta un curado satisfactorio, de modo que la espuma no puede procesarse lo suficientemente rápido. La razón del componente de catalizador D2) con respecto al componente de catalizador D1) asciende preferiblemente a como máximo 7, en particular como máximo 6, de manera especialmente preferible como máximo 5, en particular como máximo 4, de manera muy especialmente preferible como máximo 3.

Componente E

A la mezcla de reacción para la producción de espumas rígidas de poliuretano se le pueden añadir dado el caso además adyuvantes y/o aditivos E). Pueden mencionarse por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, materiales de carga, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, protectores de hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

Como sustancias tensioactivas pueden considerarse, por ejemplo, las que sirven para favorecer la homogeneización de las materias primas y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura celular de los plásticos. Pueden mencionarse por ejemplo emulgentes, como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de metales alcalinos o amonio de ácido dodecylbencenosulfónico o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como polímeros mixtos de siloxano-oxalquilo y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ácido ricinoleico, aceite rojo turco y aceite de cacahuate, y reguladores celulares tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulgente de la estructura celular y/o estabilizar la espuma también son adecuados los acrilatos oligoméricos descritos anteriormente con restos de polioxialquilenos y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se aplican habitualmente en cantidades de desde el 0,01 hasta el 5% en peso, con respecto al 100% en peso con respecto al peso total de los componentes B a E.

Como materiales de carga, en particular materiales de carga con efecto potenciador, se entienden los materiales de carga orgánicos e inorgánicos habituales conocidos en sí mismos, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para mejorar el comportamiento de abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc. En detalle pueden mencionarse por ejemplo: materiales de carga inorgánicos como minerales de silicatos, por ejemplo filosilicatos tales como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco; óxidos de metales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas como creta, barita y pigmentos inorgánicos tales como sulfuro de cadmio y sulfuro de cinc así como vidrio, entre otros. Se emplean preferiblemente caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibras tales como wollastonita, fibras metálicas y, principalmente, fibras de vidrio de diferentes longitudes, que dado el caso pueden recubrirse con cola. Como materiales de carga orgánicos se consideran por ejemplo: carbones, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros injertados, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster con base en ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

Los materiales de carga inorgánicos y orgánicos pueden emplearse individualmente o como mezclas y se adicionan ventajosamente a la mezcla de reacción en cantidades de desde el 0,5 hasta el 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso, con respecto al peso de los componentes A a E, pudiendo alcanzar sin embargo el contenido de esteras, telas no tejidas y tejidos de fibras naturales y sintéticas valores de hasta el 80% en peso.

Como agentes ignífugos pueden aplicarse ésteres de ácido fosfórico y/o ácido fosfónico orgánicos. Preferiblemente se emplean compuestos no reactivos frente a grupos isocianato. Éster de ácido fosfórico que contiene cloro también pertenece a los compuestos preferidos. Agentes ignífugos adecuados son por ejemplo fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de trietilo, fosfato de difenilcresilo, fosfinato de dietil(etano), fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloretilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, éster dietílico del ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos comerciales que contienen halógeno.

Aparte también pueden emplearse agentes ignífugos que contienen bromo. Como agentes ignífugos que contienen bromo se emplean preferiblemente compuestos, que son reactivos frente al grupo isocianato. Compuestos de este tipo son por ejemplo ésteres del ácido tetrabromoftálico con dioles alifáticos y productos de alcoxilación del dibrombutendiol. También pueden aplicarse compuestos, que se derivan de la serie de los compuestos de neopentilo bromados, que contienen grupos OH.

Además de los ya mencionados fosfatos sustituidos con halógeno también pueden emplearse agentes ignífugos inorgánico u orgánicos, como fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandible o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así

como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expandible y/o dado el caso poliéster aromático para ignifugar los productos de poliadición de poliisocianato. En general se ha demostrado como útil emplear, del 5 al 50% en peso, preferiblemente del 5 al 25% en peso, de los agentes ignífugos mencionados con respecto al 100% en peso de los componentes B a E.

- 5 Datos más detallados con respecto a los otros adyuvantes y aditivos habituales mencionados anteriormente se extraen de la bibliografía, por ejemplo del Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, tomo VII, Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 3ª edición, 1993.

10 Por índice de isocianato se entiende la razón equivalente de los grupos isocianato y grupos reactivos frente a isocianato multiplicado por 100. De este modo significa por ejemplo un índice de isocianato de 70, que para un grupo OH reactivo en el componente B) a E) están presentes 0,7 grupos NCO reactivos en el componente A) o para un grupo NCO reactivo en el componente A) están presentes 1,43 grupos NCO reactivos en los componentes B a E).

15 Según la invención se emplean los componentes A) y B) a E) de manera que el índice de isocianato ascienda a al menos 180. Preferiblemente el índice de isocianato asciende a al menos 200, en particular al menos 250, de manera especialmente preferible al menos 300, en particular al menos 350. A través de esto puede lograrse por un lado según la invención la alta calidad de superficie de la capa de espuma rígida, por otro lado permite la mezcla de catalizadores según la invención empleada en combinación con los índices mencionados una reactividad especialmente favorable en el procedimiento de banda doble. Por motivos técnicos está limitado hacia arriba el índice de isocianato y asciende normalmente a como máximo 1000, preferiblemente como máximo 800, en particular como máximo 600, de manera especialmente preferible como máximo 500.

20 Dispositivo de aplicación

Según la invención la aplicación tiene lugar por medio de un dispositivo de aplicación fijo. De manera especialmente preferible se forma este dispositivo de aplicación fijo a partir de al menos un tubo c) que es esencialmente paralelo con respecto a la capa de cobertura b) y está esencialmente en ángulo recto con respecto a la dirección de movimiento de la capa de cobertura b) y colocado de manera fija, dotado de aberturas f).

25 El al menos un tubo está dispuesto de manera especialmente preferible de manera paralela con respecto a la capa de cobertura b) y en ángulo recto con respecto a la dirección de movimiento de la capa de cobertura b). El al menos un tubo c) en el marco del procedimiento según la invención está fijo, es decir el ángulo entre el eje longitudinal del tubo o de los tubos y la dirección de movimiento de la capa de cobertura es constantemente un ángulo recto o un ángulo esencialmente recto. Puede emplearse un tubo o preferiblemente varios tubos colocados en dirección longitudinal de manera adyacente entre sí como dispositivo de aplicación.

El dispositivo de aplicación se conoce del estado de la técnica y se describe por ejemplo en el documento WO 2009/077490, cuyo contenido se incluye con esto en su totalidad en la presente invención. El dispositivo de aplicación también se denomina en lo sucesivo como rastrillo de vertido.

35 En una forma de realización preferida se disponen al menos dos tubos c) dotados de aberturas f) en particular de manera que formen una línea recta. Preferiblemente se emplean de 2 a 4, de manera especialmente preferible de 2 a 3 y en particular 2 tubos c) como dispositivo de aplicación (rastrillo de vertido).

40 El rastrillo de vertido según la invención, tal como se ha descrito, presenta una forma similar a un tubo, con orificios en el lado inferior, repartidas a lo largo de la longitud completa, y el suministro de la mezcla de reacción ubicado o bien en un extremo de los tubos c) o bien preferiblemente en el centro del mismo. En el caso del empleo de varios tubos c) se realiza el suministro preferiblemente en todos los tubos c) de la misma manera.

45 Los tubos c) dispuestos en dirección longitudinal de manera adyacente entre sí o los tubos c) juntos pueden tener una longitud que sea igual al ancho de la capa de cobertura b). Preferiblemente la longitud del tubo o de los tubos c) colocados en dirección longitudinal de manera adyacente entre sí es menor que el ancho de la capa de cobertura b), para garantizar que la mezcla de reacción no se aplique parcialmente al lado de la capa de cobertura b). A este respecto está dispuesto el rastrillo de vertido centrado sobre la capa de cobertura b). Preferiblemente el rastrillo de vertido cubre al menos el 70% del ancho de la capa de cobertura b). En el caso de un ancho de la capa de cobertura b) de 1,2 m, como es habitual en el caso de elementos de tipo sándwich, en este caso en cada lado no estaría cubierto por el rastrillo de vertido un ancho de 25 cm.

50 Preferiblemente el rastrillo de vertido cubre al menos el 70%, de manera especialmente preferible al menos el 80%, y en particular al menos el 95% del ancho de la capa de cobertura b).

El rastrillo de vertido está dispuesto preferiblemente a una altura con respecto a la capa de cobertura b) de desde 5 hasta 30 cm, preferiblemente de 10 a 30 cm, y en particular de 15 a 25 cm.

El número de las aberturas f) a lo largo del tubo c) o a lo largo de cada tubo c) según la longitud del tubo c) asciende a al menos 2, preferiblemente al menos 6, de manera especialmente preferible de 10 a 50, y en particular de 20 a 40. Preferiblemente es el número de los orificios un número par.

- 5 Los diámetros de las aberturas f) se encuentran en el intervalo de desde 0,5 hasta 10 mm, preferiblemente de 1,0 mm a 4 mm. Las distancias de las aberturas f) entre sí ascienden preferiblemente a desde 5 hasta 200 mm, de manera especialmente preferible de 5 a 60 mm, y en particular de 10 a 30 mm.

Preferiblemente la distancia y el diámetro son iguales a lo largo de toda la longitud del tubo c).

El tubo c) o cada tubo tiene un diámetro interno de desde 0,2 hasta 5 cm, preferiblemente desde 0,3 hasta 2,5 cm y en particular desde 0,2 hasta 2 cm.

- 10 En una forma de realización especialmente preferida la longitud de las aberturas f) a lo largo de la longitud del tubo c) o, siempre que se empleen varios tubos, de los tubos c) es distinta. Por la longitud de las aberturas f) debe entenderse la distancia que tiene que recorrer la mezcla a*) desde el interior del tubo c) hasta la salida del tubo c). Esto puede suceder de distinta manera. Por una parte puede modificarse el diámetro interno del tubo c). Esto no se prefiere, dado que piezas de este tipo son difíciles de producir y de limpiar.

- 15 Preferiblemente se modifica la longitud de las aberturas f), disponiendo en el lado inferior del tubo c) una o varias piezas de manera que la longitud de las perforaciones varíe de manera deseada. Por esta medida de hecho se modifica el grosor de pared del tubo c). Las longitudes de orificio, considerando desde el lugar del suministro del material de partida para la espuma rígida con base de isocianato a*) hasta el extremo, no se reducen de manera lineal, sino exponencial. Habitualmente tiene lugar el alargamiento de las aberturas f) de tal manera que la longitud del suministro de la mezcla a*) disminuye hacia los extremos del tubo c). Es decir, que en el caso del suministro de la mezcla a*) en el centro del tubo c) disminuye la longitud de las aberturas f) hacia los bordes. En el caso del suministro de la mezcla a*) en el borde del tubo c) disminuye la longitud de las aberturas f) desde el lado, en el que tiene lugar el suministro, hacia el otro lado.

- 25 En particular el rastrillo de vertido, que está compuesto preferiblemente por plástico, puede estar compuesto por un único elemento constructivo, es decir producirse de una pieza. La longitud de las aberturas varía según las realizaciones anteriores, adaptándose en su longitud en el lado inferior del tubo las aberturas mediante alargamientos tubulares.

- 30 La longitud de las aberturas f) debe elegirse preferiblemente de manera que la razón de la longitud de las aberturas f) desde el borde hasta el centro ascienda para cada tubo c) a desde 1,1 hasta 10. De manera especialmente preferible la razón se encuentra de desde 2,5 hasta 10, en particular desde 5 hasta 10.

- 35 Si se emplean varios tubos c), se configura la variación de la longitud de las aberturas f) para todos los tubos c) de la misma manera. Cada uno de los tubos c) dotados de aberturas f) está unido a un dispositivo de mezclado para la mezcla de los componentes del material de partida fluido para la espuma rígida con base de isocianato a*). Esto tiene lugar habitualmente por medio de un suministro d) y e) que se encuentra entremedias. Esto está configurado a modo de tubo, en el caso del empleo de varios tubos c) cada uno está unido al suministro. Esto puede suceder a través de un tubo, desde el que a su vez salen tubos de unión hacia los tubos c).

El diámetro de los suministros d) es preferiblemente constante. Asciende preferiblemente a de 4 a 30 mm, de manera especialmente preferible de 6 a 22 mm.

- 40 El procedimiento según la invención se configura preferiblemente de manera que la cantidad del material de partida fluido aplicado sobre la capa de cobertura b) para la espuma rígida con base de isocianato a*) asciende a desde 2 kg/min hasta 100 kg/min, preferiblemente desde 8 kg/min hasta 60 kg/min.

La viscosidad del material de partida fluido para la espuma rígida con base de isocianato a*) se encuentra preferiblemente a 25°C desde 100 mPa*s hasta 4000 mPa*s, de manera especialmente preferible desde 100 mPa*s hasta 3500 mPa*s, en particular desde 200 hasta 2000 mPa*s.

- 45 El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para espumas con un tiempo de inicio corto del sistema. El tiempo de inicio de los sistemas empleados para el procedimiento según la invención se encuentra preferiblemente por debajo de 15 s, preferiblemente por debajo de 12 s, de manera especialmente preferible por debajo de 10 s y en particular por debajo de 8 s con un tiempo de fraguado del sistema de desde 20 hasta 60 s. Por tiempo de inicio se entiende el tiempo entre el mezclado de los componentes de polioliol y de isocianato y el inicio de la reacción de uretano. Por el tiempo de fraguado se entiende el tiempo desde el mezclado de los componentes de partida de las espumas hasta el momento en el que el producto de reacción ya no es fluido. El tiempo de fraguado se ajusta según el grosor de elemento producido así como la velocidad de banda doble.

Preferiblemente se producen las espumas rígidas según la invención en dispositivos de banda doble de funcionamiento continuo. En este caso se dosifican con una máquina de alta presión el componente de polioliol y de isocianato y se mezclan en una cabeza mezcladora. A la mezcla de polioliol se le pueden adicionar con anterioridad catalizadores y/o agentes propelentes con bombas separadas.

- 5 La mezcla de reacción se aplica de manera continua sobre la capa de cobertura inferior. La capa de cobertura inferior con la mezcla de reacción y la capa de cobertura superior entran en la banda doble. Aquí se espuma la mezcla de reacción y se endurece. Tras abandonar la banda doble se corta cada tramo sin fin en las medidas deseadas. De este modo pueden producirse elementos de tipo sándwich con capas de cobertura metálicas o elementos de aislamiento con capas de cobertura flexibles.
- 10 Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de desde 15 hasta 90°C, preferiblemente desde 20 hasta 60°C, en particular desde 20 hasta 45°C. La mezcla de reacción puede verterse con máquinas dosificadoras a alta o baja presión en herramientas de apoyo cerradas. Según esta tecnología se fabrican por ejemplo elementos de tipo sándwich discontinuos.
- 15 Capas preferidas de espuma rígida de poliuretano presentan una densidad de desde 0,02 hasta 0,75 g/cm³, preferiblemente desde 0,025 hasta 0,24 g/cm³ y en particular desde 0,03 hasta 0,1 g/cm³. Son especialmente adecuados como material aislante en el sector de muebles refrigeradores y de construcción, por ejemplo como capa intermedia para elementos de tipo sándwich o para esponjar carcasas de frigoríficos y congeladores.
- 20 Las espumas rígidas de PUR producidas según el procedimiento según la invención presentan buenas superficies con menos puntos defectuosos, buena adherencia, y un buen curado. La mezcla formada a partir de los componentes B) a E) presenta al mismo tiempo una buena estabilidad durante el almacenamiento a 20°C o 5°C durante varios meses.

Ejemplos

La invención se explicará en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos.

- 25 Los isocianatos así como los componentes que reaccionan con isocianato se hicieron reaccionar junto con los agentes propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos con un índice de isocianato de 370.

En todos los experimentos se empleó el siguiente componente de polioliol:

- 58 partes en peso de un poliesteralcohol compuesto por el producto de esterificación de ácido tereftálico, glicerina, dietilenglicol y ácido oleico con una funcionalidad de hidroxilo de 2,3 y un índice de hidroxilo de 245 mg KOH/g.
- 10 partes en peso de un polieteralcohol con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mgKOH/g producido mediante poliadición de óxido de propileno a etilenglicol.
- 30 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,
- 2 partes en peso de Tegostab® B8498 de la empresa Goldschmidt, un copolímero con estructura en peine con una estructura principal con base de poldimetilsiloxano y cadenas laterales de poliéter.

Producción de elementos de tipo sándwich:

- 30 Se produjeron elementos de tipo sándwich con un grosor de 100 mm con lámina de aluminio con un grosor de 0,05 mm como capas de cobertura según el procedimiento de banda doble. Como dispositivo de aplicación se emplearon dos tubos fijos dispuestos de manera adyacente entre sí con una longitud de en cada caso 560 mm, que estaban dispuestos de manera paralela con respecto a la capa de cobertura en una distancia de 90 mm y en ángulo recto con respecto a la dirección de movimiento de la capa de cobertura y dotados de en cada caso 14 aberturas. El suministro del material de partida fluido tuvo lugar en el centro de los tubos c) y la longitud de las aberturas del tubo se redujo desde el centro del tubo hacia sus extremos. La cantidad de descarga total de la mezcla de reacción
- 35 ascendió a $21,0 \pm 0,5$ kg/min.

Ejemplo 1 (comparación)

Componentes adicionales del componente de polioliol:

0,6 partes en peso	de agua
3,5 partes en peso	de Dabco TMR-2 (disolución al 50% en peso de un formiato de amonio terciario en dipropilenglicol; es decir la proporción de la sal catalíticamente activa es de 1,75 partes en peso)
1,2 partes en peso	de dimetilciclohexilamina
aproximadamente 20 partes en peso	de c-pentano 70 (mezcla del 70% de ciclopentano y el 30% de isopentano)

Componente de isocianato:

Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo polimérico (PMDI), con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa*s a 25°C de BASF SE)

- 5 La descarga de la mezcla de reacción a*) fluida se calculó de tal manera que se obtuvo como resultado una densidad aparente total teórica de 30 ± 1 g/l. A este respecto se ajustó la densidad aparente en húmedo con un contenido constante de agua de 0,6 partes en peso y mediante la variación del c-pentano de aproximadamente 20 partes en peso a 32 ± 1 g/l. Además se ajustó el tiempo de fraguado a 30 ± 1 s mediante una variación mínima de la cantidad de dimetilciclohexilamina.

Ejemplo 2 (según la invención)

- 10 Los isocianatos así como los componentes que reaccionan con isocianato se hicieron reaccionar junto con los agentes propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos con un índice de isocianato de 370.

Componentes adicionales del componente de polioli:

0,6 partes en peso	de agua
1,6 partes en peso	de disolución de acetato de potasio (47% en peso en etilenglicol; es decir la proporción de la sal catalíticamente activa es de 0,8 partes en peso)
1,0 partes en peso	de pentametildietilentriamina
aproximadamente 20 partes en peso	de c-pentano 70 (mezcla del 70% de ciclopentano y el 30% de isopentano)

Componente de isocianato:

- 15 Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo polimérico (PMDI), con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa*s a 25°C de BASF SE)

La descarga de la mezcla de reacción a*) fluida se calculó de tal manera que se obtuvo como resultado una densidad aparente total teórica de 30 ± 1 g/l. A este respecto se ajustó la densidad aparente en húmedo con un contenido constante de agua de 0,6 partes en peso y mediante la variación del c-pentano a 32 ± 1 g/l. Además se ajustó el tiempo de fraguado a 30 ± 1 s mediante una variación mínima de la cantidad de pentametildietilentriamina.

- 20 Los elementos de tipo sándwich obtenidos se valoraron con respecto a la naturaleza de superficie de la capa aplicada de espuma rígida, retirando la capa de cobertura superior e inferior de una capa de espuma rígida de 1 m x 2 m y examinando la superficie de manera visual así como clasificándola. Los resultados se representan en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 3

- 25 Con la fórmula como en el ejemplo 2 se produjeron elementos de tipo sándwich de 100 mm de grosor con lámina de aluminio de 0,05 mm de grosor como capas de cobertura según el procedimiento de banda doble tal como se describe a continuación.

Como dispositivo de aplicación se empleó un tubo (rastrillo de vertido) de 25 cm de longitud y con un diámetro interno de 12 mm, que estaba dispuesto de manera paralela con respecto a la capa de cobertura y en la dirección de

5 marcha de banda y dotado de 41 aberturas con 1,8 mm de diámetro. La longitud y el diámetro de las aberturas eran constantes a lo largo de la longitud del tubo. La distancia de la primera abertura hasta la última abertura ascendía a 20 cm. El suministro de la mezcla de reacción líquida tuvo lugar en un extremo del tubo. La cantidad suministrada ascendía a 16,5 kg/min +/- 0,5 kg/min. El rastrillo de vertido oscilaba durante la aplicación de la mezcla de reacción líquida a lo largo del ancho de elemento del elemento de tipo sándwich que va a producirse.

Los elementos de tipo sándwich obtenidos se valoraron igualmente con respecto a la naturaleza de superficie de las capas aplicadas de espuma rígida, retirando la capa de cobertura superior e inferior de una capa de espuma rígida de 1 m x 2 m y examinando la superficie de manera visual así como clasificándola.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla 1.

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 3
Superficie de espuma del lado superior de la producción	-	+	-
Superficie de espuma del lado inferior de la producción	-	+	-

10 A este respecto significan:

+: sin cavidades u otros defectos de superficie, sin zonas de desplazamiento

O: cavidades y/u otros defectos de superficie así como zonas de desplazamiento en pequeña medida

-: superficie muy alterada por cavidades y/u otros defectos de superficie así como zonas de desplazamiento

15 Los resultados en la tabla 1 muestran que la frecuencia de la configuración de defectos de superficie del lado superior de la producción en la superficie de límite con respecto a la capa de cobertura metálica en el ejemplo según la invención se redujo considerablemente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de elementos compuestos que comprenden

- al menos una capa de cobertura b) y

5 - al menos una capa de espuma rígida con base de isocianato a), que se aplica como material de partida a*) fluido sobre la capa de cobertura b), mientras que la capa de cobertura b) se mueve continuamente, en el que

- la aplicación tiene lugar por medio de un dispositivo de aplicación c) fijo,

caracterizado porque el material de partida a*) comprende los siguientes componentes:

A) al menos un poliisocianato,

B) al menos un compuesto, que reacciona con grupos isocianato formándose uretano,

10 C) al menos un agente propelente,

D) catalizadores que comprenden al menos un compuesto D1) que cataliza la formación de isocianurato y al menos un compuesto D2) que cataliza la formación de poliuretano, que se diferencia del compuesto D1), y

E) dado el caso adyuvantes y aditivos,

en el que

15 - el compuesto D2) contiene al menos un grupo amino,

- el componente A) y el componente B) a E) se emplean de manera que el índice de isocianato asciende a al menos 180, y

- la razón en peso del compuesto D2) con respecto al compuesto D1) asciende a desde 0,75 hasta 8.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto D1) se selecciona de carboxilatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto D1) es un carboxilato de un metal alcalino.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el carboxilato se selecciona de formiato, hexanoato de etilo y acetato.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el compuesto D1 es un acetato de metal alcalino.

25 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto D2) se selecciona de amidinas, aminas terciarias y alcanolaminas.

30 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente D2) comprende al menos un compuesto D2-T) con la siguiente estructura: $\text{NR}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Y}$ siendo $\text{Y} = \text{NR}_2$ u OH y $\text{X} = \text{NR}$ u O , en el que cada R representa independientemente entre sí un resto orgánico compuesto de manera aleatoria con al menos un átomo de C.

8. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que, $\text{Y} = \text{NR}_2$ y $\text{X} = \text{NR}$ u O y $\text{R} = \text{CH}_3$.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, en el que la proporción del compuesto D2-T) en el peso total del componente D2) asciende a al menos el 50% en peso.

35 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la razón en peso del componente D2) con respecto al componente D1) asciende a al menos 1.

11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la razón en peso del componente D2) con respecto al componente D1) asciende a como máximo 5.

12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el componente B) contiene al menos un poliesterpoliol B1) y al menos un polieterpoliol B2).
13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el tubo c) dotado de aberturas f) está colocado a una altura de desde 5 hasta 30 cm por encima de la capa de cobertura b).
- 5 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el dispositivo de aplicación c) fijo está compuesto por al menos un tubo c) fijo, dotado de aberturas f), colocado de manera paralela con respecto a la capa de cobertura b) y en ángulo recto con respecto a la dirección de movimiento de la capa de cobertura b).
- 10 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el tubo está configurado de manera que el suministro del material de partida a*) fluido tiene lugar en el centro del tubo c) y la longitud de las aberturas del tubo c) disminuye desde el centro del tubo c) hacia sus extremos.
16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la viscosidad del material de partida líquido para la espuma rígida con base de isocianato a*) a 25°C se encuentra entre 100 mPa*s y 3500 mPa*s.