

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 883**

51 Int. Cl.:

C08G 18/09 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008 E 08171740 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2072548**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de espumas rígidas que contienen grupos uretano y grupos isocianurato**

30 Prioridad:

19.12.2007 EP 07150102

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
LERCHENSTRA&SZLIG;E 15
49393, LOHNE, DE**

72 Inventor/es:

**KROGMANN, JÖRG y
KLASSEN, JOHANN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 883 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de espumas rígidas que contienen grupos uretano y grupos isocianurato

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de materiales de espuma rígida que contienen grupos uretano, preferentemente de materiales de espuma rígida de células abiertas. Los materiales de espuma
5 pueden contener, además de grupos uretano, también grupos isocianurato.

Los materiales de espuma rígida de poliuretano se conocen desde hace mucho tiempo. Un ámbito de aplicación esencial es el aislamiento de la temperatura. Más recientemente se usan cada vez más paneles de aislamiento al vacío para el aislamiento.

Tales unidades de aislamiento al vacío se componen por regla general de un material nuclear termoaislante, por ejemplo espuma rígida de poliuretano (PUR) de células abiertas, espuma de poliestireno extruida de células
10 abiertas, geles de sílice, fibras de vidrio, embalajes de plástico, producto molido prensado de espuma rígida de PUR o espuma semirrígida de PUR o perlita, que se envasa en una lámina estanca a gas, se evacua y se suelda de manera estanca a aire.

Las unidades de aislamiento al vacío se aplican, entre otros, para carcasa de aparatos de refrigeración, recipientes para vehículos de refrigeración o tubos de calefacción urbana. Debido a su conductividad térmica más baja, ofrecen
15 ventajas frente a los materiales aislantes convencionales. Por tanto, el potencial de ahorro energético frente a materiales de espuma rígida de poliuretano de células cerradas es de aproximadamente 20-30 %.

En una forma de realización adicional, las unidades de aislamiento al vacío pueden prepararse mediante la introducción de un sistema de espuma para materiales de espuma rígida de poliuretano de células abiertas en el interior de la pared doble de una carcasa de doble pared, por ejemplo una puerta de mueble de refrigeración o una carcasa de mueble de refrigeración, donde el sistema se endurece hasta dar una espuma de células abiertas, y la posterior evacuación. En esta forma de realización, una bomba de vacío puede unirse con la pared doble llenada con espuma, mediante la que puede renovarse el vacío en caso de necesidad.
20

En el caso del uso de materiales de espuma rígida de poliuretano para aplicaciones de este tipo es esencial que las células de la espuma estén abiertas para conseguir una evacuación por completo del panel de aislamiento al vacío. Para ello se conoce una serie de posibilidades.
25

El documento DE 19917787 describe un procedimiento para la preparación de materiales de espuma rígida de poliuretano comprimidos. El documento WO 0047647 desvela un procedimiento para la preparación de materiales de espuma rígida de poliuretano de células finas. El documento EP 1681310 se ocupa del uso de una composición que
30 contiene, entre otros, un prepolímero con grupos isocianato terminales para la preparación de materiales de revestimiento y/o adhesivos. El documento EP 0581191 se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales de espuma de poliuretano de células abiertas; el documento US 5889067 describe asimismo un procedimiento para la generación de un material de espuma rígida de poliuretano de células abiertas. El documento US 2002045690 desvela un procedimiento de pultrusión con el uso de poliisocianuratos.

El documento EP 905 159 así como el documento EP 905 158 desvelan procedimientos para la preparación de materiales de espuma rígida de células abiertas, usándose preferentemente un producto de esterificación a partir de ácidos grasos y alcoholes polifuncionales como coadyuvante emulsionante para favorecer la emulsión de almacenamiento estable que contiene agentes espumantes. A este respecto se usan en particular combinaciones de perfluoroalcanos y alcanos como agentes espumantes físicos. El uso de perfluoroalcanos para la generación de células finas se conoce ya por el documento EP 351 614.
35

En el documento DE 100 09 649 se describe un procedimiento para la preparación de materiales de espuma rígida de células abiertas en el que puede prescindirse de agentes espumantes físicos. En la preparación de estas espumas se usa un componente de polioliol, que además de un producto de esterificación de glicerina y aceite de ricino contiene alcoholes de poliéter convencionales adicionales para la preparación de materiales de espuma rígida de poliuretano con un índice de hidroxilo en el intervalo de 175 a 300 mg de KOH/g.
40

Las espumas descritas ahí muestran una buena estructura de células abiertas y propiedades mecánicas suficientes.

Una posibilidad de preparar los materiales de espuma rígida de poliuretano de células abiertas usados como material nuclear para los paneles de aislamiento al vacío es el denominado procedimiento de espuma en bloque. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento WO 99/61503. A este respecto se preparan grandes bloques de espuma, que presentan la mayoría de las veces un tamaño de 0,5x1,2x2 metros, y se llevan mecánicamente, al menos mediante aserrado, al tamaño deseado.
45

Este modo de proceder es muy efectivo. No obstante, es desventajoso que debido a la exotermia de la reacción de

uretano en el interior de los bloques se produzca a menudo una temperatura aumentada, lo que puede conducir a una mayor formación de grietas en la espuma y en un caso extremo a una descomposición térmica hasta una combustión en el interior del bloque.

5 En el documento WO 99/61503 se efectúa la preparación de los materiales de espuma rígida en presencia de un compuesto de urea cíclico reactivo con isocianatos. Según este procedimiento podrían prepararse, no obstante, solo bloques de espuma rígida con baja altura, hasta como máximo 50 cm. Dado que durante la expansión de bloque en los bordes de los bloques se origina siempre una piel con células cerradas, la cual tiene que separarse, la mezcla es más grande cuanto más pequeño es el bloque. Con ello, los bloques más altos son más eficientes. Además, los paneles de aislamiento al vacío más grandes no tienen que componerse de varias placas de PU, lo que también representa una ventaja económica.

15 El objeto de la presente invención era desarrollar un procedimiento para la preparación de materiales de espuma rígida preferentemente de células abiertas que contienen grupos uretano, en el que se trabaja según el procedimiento de espuma en bloque, en el que la espuma debería presentar buenas propiedades de endurecimiento y puede trabajarse a temperaturas de espuma bajas. La formación de grietas en las espumas debería evitarse y las espumas deberían presentar buenas propiedades mecánicas y de aislamiento térmico.

El objetivo pudo solucionarse de manera sorprendente mediante el uso de una mezcla especial de poliols en la preparación de las materias de espuma rígida.

El objeto de la invención fue, por tanto, un procedimiento para la preparación de espumas rígidas que contienen grupos uretano haciendo reaccionar

- 20 a) poliisocianatos con
- b) compuestos con al menos dos compuestos b) reactivos con grupos isocianato con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
- c) catalizadores y
- d) agentes espumantes,

25 caracterizado porque la mezcla de los alcoholes contenidos en los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos con grupos isocianato presenta una funcionalidad en el intervalo de 2,5 a 5,5 y un índice de hidroxilo en el intervalo de 200-400 mg de KOH/g, el agente espumante d) es una mezcla de agua y al menos un agente espumante físico, y la reacción se lleva a cabo a un índice de isocianato en el intervalo entre 220-270 y en presencia de un estabilizante e2) y un agente de apertura celular e1), siendo el estabilizante e2) un copolímero de poliéter-polidimetilsiloxano y el agente de apertura celular e1) una mezcla de hidrocarburos macromoleculares insaturados con un éster y situándose la relación en peso de agente de apertura celular e1) a estabilizante e2) en el intervalo de 0,2-3.

35 Preferentemente, el componente b) contiene al menos un polieteralcohol bifuncional bi). En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el polieteralcohol bifuncional bi) presenta un índice de hidroxilo entre 80 y 120 mg de KOH/g. Su preparación se efectúa mediante la adición de óxidos de alquileo, en particular óxido de propileno, en sustancias iniciadoras bifuncionales, en particular alcoholes. Como sustancias iniciadoras bifuncionales pueden usarse agua, preferentemente, no obstante, dioles, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y/o butanodiolos.

Además, pueden prepararse materias de espuma según el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Preferentemente, para el procedimiento de acuerdo con la invención se usan aquellos polieteralcoholes para cuya preparación se usó como óxido de alquileo exclusivamente óxido de propileno. Además, se prefiere no usar polieteralcoholes que se hayan preparado con el uso de aminas como sustancias iniciadoras.

45 Las materias de espuma rígida preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son de células abiertas. Por el término de células abiertas se entiende en el marco de la presente invención que al menos el 80, preferentemente al menos el 90 y de manera especialmente preferente al menos el 95 % de las células del material de espuma están abiertas. La determinación de la estructura de células abiertas se efectúa según la norma DIN ISO 4590.

50 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, las materias de espuma rígida que pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención contienen, además de grupos uretano, también grupos isocianurato. Las materias de espuma de este tipo se denominan a menudo también

espumas de poliisocianurato (espumas de PIR).

Con respecto a los productos de partida usados para el procedimiento de acuerdo con la invención puede decirse en particular lo siguiente.

- 5 Como poliisocianatos a) se usan preferentemente poliisocianatos aromáticos, de manera especialmente preferente isómeros del difenilmetandiisocianato (MDI) y mezclas de difenilmetandiisocianato y polifenilenoipolimetilenoipoliisocianatos (MDI crudo).

Además de los polieteralcoholes bi) están contenidos en el componente b) otros polioles. Como mezclas con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se usan al menos polieteralcoholes y/o poliesteralcoholes, en particular polieteralcoholes, a continuación denominados polioles bii).

- 10 Los poliesteralcoholes bii) se preparan la mayoría de las veces mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente con de 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferentemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos dicarboxílicos de naftalina .

- 15 Los poliesteralcoholes bii) tienen la mayoría de las veces una funcionalidad entre 2 y 8, en particular de 4 a 8.

En particular como polioles bii) se usan polieterpolioles que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos.

- 20 Como óxidos alcalinos se usan preferentemente óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno. Como se describió, se usan para el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente aquellos polieteralcoholes para cuya preparación se usa exclusivamente óxido de propileno.

Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta, por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico.

- 25 Se usan preferentemente alcoholes polihidroxílicos, en particular bi- y/o de mayor hidroxilación, tal como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, fenoles polihidroxílicos, tales como por ejemplo 4,4'-dihidroxi-difenilmetano y 4,4'-dihidroxi-difenilpropan-2,2, resoles, tales como por ejemplo productos de condensación oligoméricos a partir de fenol y formaldehído y condensados de Mannich a partir de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina.

Los iniciadores preferentes para la preparación de los polieteralcoholes bii) son azúcar, en particular sacarosa o sorbitol, y glicerina. A menudo se usan como iniciadores también mezclas de azúcar y glicerina.

- 30 Los polieterpolioles bii) poseen una funcionalidad de preferentemente de 2 a 8 y en particular de 3 a 6 e índices de hidroxilo de preferentemente de 120 mg de KOH/g a 770 mg de KOH/g y en particular 240 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

Como se describió, se mezclan los polieteralcoholes bi) y bii) en una relación tal que se consiguen los valores exigidos para funcionalidad e índice de hidroxilo.

- 35 A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato pertenecen también los prolongadores de cadena y reticulantes usados dado el caso. Para la modificación de las propiedades mecánicas puede resultar ventajosa la adición de agentes de prolongación de cadena difuncionales, agentes de reticulación trifuncionales o de mayor funcionalidad o, dado el caso, también mezclas de los mismos. Como agentes de prolongación de cadena y/o de reticulación se usan preferentemente alcanolaminas y en particular dioles y/o trioles con pesos moleculares menores de 400, preferentemente de 60 a 300.

Siempre y cuando para la preparación de las materias de espuma rígidas puedan aplicarse agentes de prolongación de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos se usan estos de manera conveniente en una cantidad del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso, referido al peso de los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

- 45 Como catalizadores c) pueden usarse los catalizadores de poliuretano habituales y conocidos. Se usan en particular compuestos que aceleran intensamente la reacción de los grupos isocianatos con los grupos reactivos con grupos isocianato. Se usan en particular compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos de estaño orgánicos, tales como sales (II) de estaño de ácidos orgánicos.

Además, pueden usarse como catalizadores aminas fuertemente básicas. Son ejemplos de ello aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, triazinas, así como alcanolaminas.

5 En caso de que tengan que integrarse en el material de espuma rígida grupos isocianurato, se necesitan catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se usan habitualmente carboxilatos metálicos, en particular acetato de potasio y sus soluciones.

Los catalizadores pueden usarse, en función de la necesidad, de manera individual o en mezclas discrecionales entre sí.

10 Como agente espumante d) se usa agua, que reacciona con grupos isocianato para eliminar dióxido de carbono, en combinación con al menos uno de los denominados agentes espumantes físicos. En el caso de los últimos se trata de compuestos inertes ante el componente de uso, que la mayoría de las veces son líquidos a temperatura ambiente y se evaporan en las condiciones de la reacción de uretano. Preferentemente, el punto de ebullición de estos compuestos se sitúa por debajo de 110 °C, en particular por debajo de 80 °C. A los agentes espumantes físicos pertenecen también gases inertes que se integran en los componentes de uso o se disuelven en ellos, por ejemplo dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles.

15 Preferentemente, la relación molar de agua a los agentes espumantes físicos se sitúa en el intervalo de 0,02 a 0,5 o mayor, en particular en el intervalo entre 0,2 a 0,4.

20 Los compuestos líquidos a temperatura ambiente se seleccionan la mayoría de las veces del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, dialquiléteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con de 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con de 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular tetrametilsilano.

25 Como ejemplos cabe mencionar propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetil éter, metiletil éter, metilbutil éter, metil éster del ácido fórmico, acetona, así como fluoroalcanos, que pueden desintegrarse en la troposfera y por ello 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-tetrafluoretano, difluoroetano y heptafluoropropano. Los agentes espumantes físicos mencionados pueden usarse de manera individual o en combinaciones discrecionales entre sí.

Como coadyuvantes y/o aditivos se usan los materiales conocidos en sí para este fin, por ejemplo sustancias activas en superficies, estabilizantes de espumas, reguladores de células, materiales de relleno, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, agentes antihidrólisis, agentes antiestáticos, agentes de acción fungistática y bacteriostática.

30 Se encuentran datos más precisos sobre los materiales de partida, agentes espumantes, catalizadores así como coadyuvantes y/o aditivos usados para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, en el Kunststoffhandbuch, volumen 7, "Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag München, 1ª edición, 1966 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

35 Como se describió, la estructura de células abiertas es una característica esencial de los materiales de espuma rígida preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto se requiere para posibilitar la evacuación en la producción de los paneles de aislamiento al vacío. Además, la estructura de células abiertas impide una sollicitación térmica demasiado intensa de los materiales de espuma durante la preparación.

40 Para aumentar el número de las células abiertas se usan agentes de apertura celular e1). A este respecto se trata preferentemente de compuestos que influyen en la tensión superficial de los componentes durante la formación de espuma. En una forma de realización preferente de la invención se usan como agentes de apertura de células e1) ésteres, de manera especialmente preferente ésteres de ácidos carboxílicos, en combinación con hidrocarburos macromoleculares insaturados. En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el agente de apertura de células e1) es una mezcla de hidrocarburos macromoleculares insaturados con un éster de ácido ftálico. Esta mezcla está estabilizada a menudo con aminas.

45 También los estabilizantes de espuma e2) tienen una gran influencia en la estructura de células abiertas de los materiales de espuma. Se ha demostrado que con el uso de copolímeros de poliéter-polidimetilsiloxano pueden obtenerse espumas con una proporción elevada de células abiertas.

Son ejemplos de estabilizantes adecuados B 8870 de Goldtschmidt, que favorece la apertura de células, o el estabilizante L 6164 de Osi.

50 Es especialmente ventajoso usar una mezcla de hidrocarburos macromoleculares insaturados con un éster de ácido ftálico y copolímeros de poliéter-polidimetilsiloxano. Esta puede usarse preferentemente en una cantidad de - 0,5-

5,0 % en peso, referido al peso del componente b). La relación en peso de e1) a e2) se sitúa de acuerdo con la invención en el intervalo entre 0,2--3.

En la técnica se mezclan los componentes b), c), d) y e) a menudo hasta dar un denominado componente polioliol y en esta forma se hacen reaccionar con los poliisocianatos a).

- 5 En la preparación de los materiales de espuma según el procedimiento de acuerdo con la invención, el poliisocianato y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato en el intervalo entre 220 y 270.

- 10 La preparación de los materiales de espuma se efectúa, como se describió, preferentemente en el procedimiento de espuma en bloque. El procedimiento de espuma en bloque es en general un procedimiento discontinuo en el que se producen grandes bloques, por ejemplo de 2x1,2x1,2 m, mediante sistemas de espuma que reaccionan de manera relativamente lenta. Para ello, el componente de polioliol y el poliisocianato a) se mezclan y esta mezcla se introduce en un molde, donde se endurece hasta dar espuma. El tamaño del molde depende del tamaño previsto del bloque de espuma. Tras el endurecimiento de la espuma se extrae el bloque del molde. Después este puede triturarse en las piezas requeridas para la producción de los paneles de aislamiento al vacío, preferentemente mediante aserrado.
- 15 Para ello se usan/pueden usarse sierras de banda y de alambre convencionales. Durante la formación de espuma se reviste preferentemente antes de la expansión el molde con una lámina para impedir una humectación y, con ello, una adherencia de la espuma a la pared del molde.

- 20 Una técnica de moldeo fijo se compone de varios moldes y una/varias estaciones de mezcla, la mayoría de las veces agitadores, instalaciones de mezcla tales como cabezales de mezcla de baja presión, puede usarse igualmente como una técnica de carrusel (moldeo sobre plato de carrusel), en la que por regla general se mezcla de manera centrada en una posición con una estación de mezcla/instalación.

La producción de los paneles de aislamiento al vacío se efectúa, como se describió anteriormente, envolviéndose el material de espuma rígida por una lámina hermética a gases, soldándose esta y evacuándose.

- 25 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es posible preparar de manera sencilla materiales de espuma rígida que contienen grupos uretano de células abiertas, que presentan una alta estructura de células abiertas y buenas propiedades mecánicas y pueden procesarse hasta dar paneles de aislamiento al vacío. De manera sorprendente, no se produce ningún sobrecalentamiento ni daño térmico de los materiales de espuma.

La invención debe explicarse en más detalle en los siguientes ejemplos.

Materiales de partida usados:

- 30 a) Polioles:

Poliol 1: índice de OH = 485; preparado mediante adición de óxido de propileno en sacarosa, y glicerina

Poliol 2: índice de OH = 105; preparado mediante adición de óxido de propileno en propilenglicol

Poliol 3: índice de OH = 250; preparado mediante adición de óxido de propileno en propilenglicol

Poliol 4: índice de OH = 400; preparado mediante adición de óxido de propileno en glicerina

- 35 Polioliol 5: índice de OH = 56; preparado mediante adición de óxido de propileno en glicerina

b) Agentes espumantes:

6. agua

7. Hidrocarburos (mezclas o sustancias puras en el intervalo de ebullición de 25-100 °C)

c) catalizadores:

- 40 8. Polycat® 58 de Air Products

9. Polycat® 9 de Air Products

ES 2 625 883 T3

10. Acetato de potasio en EG BASF

11. dimetilamino-N-metil-etanolamina (Dabco® T)

d) Aditivos:

12. Tegostab® B8870 de Th. Goldschmidt (estabilizante)

5 13. Ortegol® 501 de Th. Goldschmidt (agente de apertura de células)

Isocianato:

Polímero MDI

I. Lupranat® M20 contenido de NCO = 31,8 g/100 g de BASF

II. Lupranat® M70 contenido de NCO = 31,4 g/100 g de BASF

10 Los componentes a) a e) se mezclaron hasta dar un componente de polioli y se hicieron reaccionar con el isocianato. Las cantidades de los materiales de uso empleados se encuentran en la tabla 1), la mezcla se efectuó en un cabezal de mezcla. La mezcla de reacción se descargó en un molde de laboratorio con longitudes laterales 418x700x455 mm y se dejó endurecer en el mismo.

Tabla 1

Educto	Ejemplo 1 (92-B1)	Ejemplo 2 (94-B3)	Comparación 3 (75-B1)	Ejemplo 4 (75-B2)	Ejemplo 5 (75-B3)
1 (Comp. A)	44,10	44,25	45,05	45,05	45,05
2 (Comp. A)	44,10	44,25			
3 (Comp. A)	9,15	9,15	22,20	22,20	22,20
4 (Comp. A)			30,80	30,80	30,80
5 (Comp. A)			5,00		5,00
6 (Comp. A)	0,55	0,45	0,20	0,20	0,20
7 (Comp. A)	9,50	9,50	10,50	11,00	10,30
8 (Comp. A)	0,50	0,40			
9 (Comp. A)			0,75	0,75	0,75
10 (Comp. A)	0,70	0,60			
11 (Comp. A)			0,10		0,10
12 (Comp. A)	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00
13 (Comp. A)	1,80	1,80	1,20	0,80	0,80

I (Comp. B)					
II (Comp. B)	194,00	199,00	111,00	106,20	110,40
Número índice	244,00	256,50	111,00	107,00	111,00

- 5 Para determinar el desarrollo de endurecimiento se formaron por espumación pequeños bloques de espuma en un molde de laboratorio con un volumen de 133 l (418x700x455 mm). La geometría del molde se seleccionó de manera correspondiente a los moldes de producción reales, es decir, las relaciones de longitud lateral eran idénticas. Además, se integró en una pared lateral longitudinal de manera centrada un transductor de presión (0-2,5 bar), que se unió con un aparato de almacenamiento y de control, de modo que los datos por punto de corte pudieron leerse y evaluarse entonces con un ordenador. De esta manera pudieron registrarse curvas de presión a lo largo del tiempo durante la espumación y el endurecimiento y compararse entre sí. Las curvas se corresponden en la imagen 1.
- 10 Se ha demostrado que la reducción de presión se efectúa esencialmente más rápido en los ejemplos 1-2 que en los ejemplos comparativos. De esta manera pueden realizarse tiempos de ciclo más cortos y evitarse la formación de grietas en el interior de la espuma. Incluso la formación de grietas es especialmente problemática, ya que, por un lado, en un caso extremo, el bloque ya no es aprovechable y, con ello, el procedimiento no será económico; por otro lado, de las grietas se desprende un riesgo de incendio, ya que por la grieta penetra oxígeno atmosférico sin obstáculos al núcleo de espuma todavía caliente, lo que en última instancia puede causar un incendio.

15 Las espumas (PUR + PIR) descritas en la comparación son de células abiertas al 100 % en el interior (sin revestimiento exterior) y, con ello, adecuadas para la técnica de vacío o técnica VIP. Las estructuras de células abiertas se determinaron por medio de un picnómetro (Accupyk 1330 de Micromeritics) y se convirtieron de manera correspondiente a la corrección válida general en los valores reales.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de espumas rígidas que contienen grupos uretano haciendo reaccionar
- a) poliisocianatos con
 - 5 b) compuestos con al menos dos compuestos b) reactivos con grupos isocianato con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
 - c) catalizadores y
 - d) agentes espumantes,
- caracterizado porque
- 10 - la mezcla de los alcoholes contenidos en los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) presenta una funcionalidad en el intervalo de 2,5 a 5,5 y un índice de hidroxilo en el intervalo de 200-400 mg de KOH/g.
 - el agente espumante d) es una mezcla de agua y al menos un agente espumante físico y
 - la reacción se lleva a cabo a un índice de isocianato en el intervalo entre 220-270
- y
- 15 - en presencia de un estabilizante e2) y un agente de apertura celular e1), siendo el estabilizante e2) un copolímero de poliéter-polidimetilsiloxano y el agente de apertura celular e1) una mezcla de hidrocarburos macromoleculares insaturados con un éster y situándose la relación en peso de agente de apertura celular e1) a estabilizante e2) en el intervalo de 0,2-3.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el componente b) está contenido al menos un polieteralcohol bi) bifuncional.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el componente b) está contenido al menos un polieteralcohol bi) bifuncional con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 80 y 120 mg de KOH/g.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el agente espumante d) la relación molar entre agua y agente espumante físico se sitúa en el intervalo de más de 0,02 a 0,5.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el agente espumante c) la relación molar entre agua y agente espumante físico se sitúa en el intervalo de 0,2 a 0,4.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de apertura celular e1) es una mezcla de hidrocarburos macromoleculares insaturados con un éster de ácido ftálico.