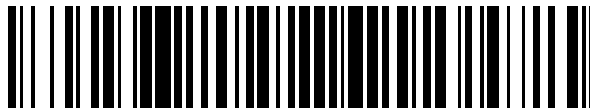


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 486**

51 Int. Cl.:

B29C 44/00 (2006.01)

B29C 44/12 (2006.01)

B29C 44/32 (2006.01)

E06B 3/263 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2013 PCT/EP2013/069130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2013 E 13762501 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2900445**

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

30 Prioridad:

28.09.2012 EP 12186476

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

25.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KÖSTERS, MICHAEL;
TOMASI, GIANPAOLO;
SCHÖN, LARS y
WINDELER, LUDWIG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 626 486 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 perfiles compuestos

5 Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de perfiles compuestos como carcasas metálicas, transversas de un material termoplástico y un núcleo de espuma rígida de poliuretano, como los que se utilizan por ejemplo para marcos de ventanas y puertas. Las espumas rígidas de poliuretano se conocen desde hace tiempo y se describen en múltiples ocasiones en la literatura. Su uso se lleva a cabo, por ejemplo, para el aislamiento térmico en frigoríficos, para la producción de elementos compuestos, también designados como elementos sándwich, así como en el sector de la construcción.

10 Un campo de aplicación para las espumas rígidas de poliuretano es la producción de perfiles compuestos, que se utilizan particularmente para marcos de ventanas o puertas. Además, a partir de dos carcasas metálicas, por ejemplo, de aluminio, y dos transversas de plástico, por ejemplo, de poliamida, se elabora un perfil hueco, en el que se aplican los componentes de partida líquidos de la espuma rígida de poliuretano, donde se endurecen entonces para dar la espuma. Tras el endurecimiento de la espuma se lacan los elementos compuestos. Para el lacado se usan habitualmente lacas en polvo o de fuego. Este lacado se lleva a cabo a elevada temperatura, en la mayoría de los casos en el rango de 200 °C, lo que, debido a la expansión gaseosa en la espuma rígida de poliuretano, así como a las diversas expansiones térmicas del aluminio y la espuma rígida de poliuretano, puede conducir a una deformación de los elementos compuestos.

Los conceptos para la prevención de esta deformación se conocen del estado actual de la técnica.

20 Así describe la EP-A 1925417 un procedimiento para la producción de perfiles compuestos, que están completamente espumados y pueden lacarse a altas temperaturas, sin que se produzca una deformación de los elementos compuestos. Evidentemente, tienen que añadirse aquí materiales de relleno minerales, para contrarrestar una deformación de los elementos compuestos. Los propelentes empleados en el estado actual de la técnica poseen por otra parte un llamado Global Warming Potential (potencial de calentamiento global).

25 Los materiales de relleno son, sin embargo, perjudiciales para muchas aplicaciones. Originan, al cortar o serrar perfiles de cámara hueca completamente rellenos de espuma, polvo en parte considerable. Originan fragilidad y pérdidas en la flexibilidad, particularmente en el intervalo de temperatura inferior a 0°C.

30 Un procedimiento para la producción de tales elementos compuestos se describe además en la DE-A 10035649. El problema de la deformación de los perfiles se resuelve rellenando la cavidad entre las carcasas metálicas y transversas de poliamida sólo en parte con espuma de poliuretano. Mediante el llenado no total de los perfiles con la espuma de poliuretano se produce sin embargo o bien un empeoramiento de las propiedades aislantes térmicas de los perfiles o una deformación de los elementos compuestos completamente rellenos de espuma, particularmente mediante el lacado.

35 Es el objeto de la presente invención evitar los inconvenientes antes indicados. Particularmente debería encontrarse un procedimiento para la producción de elementos compuestos del tipo citado inicialmente, que conduzca a perfiles, que, durante el lacado a altas temperaturas, no muestren ninguna deformación y que también a temperaturas inferiores a 0°C tengan buenas propiedades mecánicas y puedan cortarse sin formación de polvo.

40 El objeto se resuelve conforme a la invención mediante un procedimiento para la producción de perfiles compuestos comprendiendo por lo menos dos carcasas metálicas, conectadas con transversas de un material termoplástico, y un núcleo de espuma rígida de poliuretano, comprendiendo la introducción de los materiales de partida de la espuma rígida de poliuretano en una cavidad formada por las carcasas metálicas, donde se forma la espuma rígida de poliuretano, y, a continuación, el lacado de la superficie externa del perfil compuesto por medio de un recubrimiento en polvo o lacado en horno, donde la espuma rígida de poliuretano se obtiene mediante reacción de los siguientes componentes:

- A) por lo menos un poliisocianato,
- 45 B) por lo menos un compuesto polifuncional reactivo frente a isocianatos,
- C) uno o varios propelentes comprendiendo por lo menos ácido fórmico,
- D) opcionalmente uno o varios agentes ignífugos,
- E) opcionalmente uno o varios catalizadores, y

F) opcionalmente otros auxiliares o aditivos,

donde los materiales de partida de la espuma rígida de poliuretano no contienen ningún material de relleno inorgánico.

5 En el contexto de la presente invención se entiende por espumas de poliuretano las espumas conformes a la DIN 7726. Las espumas rígidas de poliuretano conformes a la invención presentan una tensión compresiva al 10 % de comprensión ≥ 80 kPa, preferentemente ≥ 150 kPa, de manera especialmente preferente ≥ 180 kPa. En adelante, la espuma rígida de poliuretano según la DIN ISO 4590 dispone de celdas cerradas en más del 85%, preferentemente más del 90%.

10 Las carcasas metálicas usadas para la producción de los perfiles compuestos consisten en la mayoría de los casos en acero o aluminio. Su producción se lleva a cabo habitualmente mediante modelado mecánico. El tamaño de las carcasas metálicas depende del tamaño deseado de los marcos de ventanas y puertas. Las traversas de plástico insertadas, en la mayoría de los casos de poliamida o ASA, forman una cavidad entre las carcasas metálicas, en la que se inserta la espuma de poliuretano y que a continuación se cierra.

15 Tras la configuración se lleva a cabo la introducción de la espuma de poliuretano en el perfil compuesto. Esto se lleva a cabo mezclando los poliisocianatos A) con los componentes B) a F) e introduciéndolos posteriormente en el perfil compuesto, donde se endurecen para dar la espuma rígida de poliuretano. La dosificación se lleva a cabo habitualmente, tal y como se describe también arriba, por medio de dispositivos de dosificación convencionales, en la mayoría de los casos por medio de cabezales de mezcla. La proporción de la espuma ha de calcularse de forma que el perfil compuesto se llene completamente, pero no produzca sin embargo una acumulación de presión tan alta que se destruya o deforme el perfil compuesto.

20 Tras el endurecimiento de la espuma rígida de poliuretano, se laca el perfil compuesto conforme a la invención. Para el lacado se usan conforme a la invención lacas de fuego o recubrimientos en polvo. Estos tipos de laca presentan una alta resistencia al rayado.

25 Las lacas de fuego son lacas, cuyo endurecimiento se lleva a cabo a temperatura elevada, preferentemente de 100 a 250°C.

30 Las lacas de fuego son habitualmente lacas a base de resinas acrílicas, epoxídicas, fenólicas, melamínicas, ureicas, de silicona o de poliuretano, que se endurecen en solitario o en combinaciones juntas o con un endurecedor por lo general bloqueado, por ejemplo poli-isocianatos bloqueados, a mayor temperatura, preferentemente en el rango de 100 a 250 °C. El endurecimiento se lleva a cabo debido a reacciones de reticulación mediante la activación de los dobles enlaces presentes en las moléculas de estos compuestos o mediante reacción de diversos grupos funcionales. Sólo en casos excepcionales se añaden también desecantes. En la práctica, las lacas de fuego se endurecen sobre las piezas de trabajo en hornos de cocción u hornos de secado de diferentes dimensiones en condiciones de cocción fijas. Parcialmente se utilizan para la generación de calor lámparas de infrarrojos o también dispositivos que operen a base de inducción electromagnética.

35 Los materiales de partida líquidos para las lacas de fuego (designadas a continuación simplifícadamente como lacas de fuego) pueden estar tanto basados en disolventes como también ser barnices al agua, lacas pigmentadas, transparentes o claras. Los ligantes preferidos en las lacas de fuego son las resinas alquídicas, de poliéster, acrílicas o epoxídicas en combinación con resinas de melamina, aminas o poliisocianatos como reticulante.

40 El ajuste de las lacas de fuego a la consistencia de tratamiento se lleva a cabo con disolventes orgánicos y/o con agua, a la/los que se le(s) mezclan pequeñas concentraciones de propano-2-ol, butanol u otros alcoholes.

45 Por recubrimientos en polvo se conocen materiales de recubrimiento pulverulentos, libres de disolvente, producidos tras la fusión y opcionalmente cocción de un recubrimiento. El intervalo de temperatura para el procesamiento se encuentra, en función del sistema en cuestión, entre 80 °C y 250 °C. Se aplican en forma de polvo predominantemente sobre sustratos metálicos. En la mayoría de los casos se conocen por recubrimientos en polvo sistemas duroplásticos. La fase peliculante de los recubrimientos en polvo se compone de ligantes, reactivos para estos ligantes, designados también como endurecedores, materiales de relleno, pigmentos y aditivos. Los ligantes y endurecedores empleados determinan además esencialmente las propiedades generales del recubrimiento en polvo y con ello también su ámbito de aplicación preferente.

50 Los recubrimientos en polvo se basan en la mayoría de los casos en resinas epoxídicas, mezclas de resina epoxídica/poliéster, poliésteres, mezclas de poliéster/isocianato y acrilatos. Los recubrimientos en polvo confeccionados con estos se llaman recubrimientos en polvo de resina epoxídica, de resina epoxídica/poliéster, de poliéster, de poliuretano o de acrilato.

Los perfiles compuestos obtenidos conforme a la invención se pueden emplear favorablemente para marcos de ventanas o de puertas.

Para la producción de la espuma rígida de poliuretano y los compuestos de partida para ello usados puede decirse en particular lo siguiente.

5 Componente A)

Se entiende por poliisocianato en el contexto de la presente invención un compuesto orgánico, que contenga por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir, la funcionalidad asciende a por lo menos 2. Si los poliisocianatos usados o una mezcla de varios poliisocianatos no presentaran ninguna funcionalidad unitaria, así ascendería el valor medio en peso de la funcionalidad del componente A) empleado a por lo menos 2.

- 10 Como poliisocianatos A) entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos polivalentes conocidos. Estos isocianatos polifuncionales se conocen o se pueden elaborar según métodos conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden emplearse particularmente también como mezclas, de forma que el componente A) en este caso contenga diversos isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que entran en consideración como poliisocianato presentan dos (denominados en lo sucesivo diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

15 En particular cabe citar particularmente: diisocianatos de alquileo con de 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquilénico, como diisocianato de 1,12-dodecano, 2-tiltetrametilendiisocianato-1,4,2-metilpentametilendiisocianato-1,5, diisocianato-1,4 de tetrametileno, y preferentemente diisocianato-1,6 de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano así como mezclas cualesquiera de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diciclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente poliisocianatos aromáticos, como diisocianato de 2,4-y 2,6-toluileno y así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y así como las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'-y 2,2'- difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianatos de toluileno.

20 Son particularmente apropiados: diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-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), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano y diisocianato de 4,4'-, 2,4'-y/o 2,2'-diciclohexilmetano.

35 Frecuentemente se usan también poliisocianatos modificados, es decir productos, que se obtienen mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos y presentan por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. Cabe citar particularmente los poliisocianatos conteniendo grupos éster, urea, Biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato uretodiona, carbamato y/o uretano.

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

- 40 i) Isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de toluileno (TDI), particularmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- 45 ii) Isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), particularmente 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, designado también como isocianato de polifenilpolimetileno, o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano citados anteriormente, o MDI bruto, que se genera en la producción de MDI, o mezclas de por lo menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados del MDI de bajo peso molecular ya citados;
- iii) Mezclas de por lo menos un isocianato aromático conforme al modo de operación i) y al menos un isocianato aromático conforme al modo de operación ii).

50 Como poliisocianato se prefiere totalmente el diisocianato de difenilmetano polimérico. El diisocianato de difenilmetano polimérico (denominado en lo sucesivo MDI polimérico) se trata de una mezcla de MDI dinuclear y productos de condensación oligoméricos y por consiguiente derivados del diisocianato de difenilmetano (MDI). Los

poliisocianatos pueden estar contruidos preferentemente también a partir de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

5 El MDI polimérico contiene, además de MDI dinuclear, uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad de más de 2, particularmente 3 ó 4 ó 5. El MDI polimérico se conoce y se designa frecuentemente como isocianato de polifenilpolimetileno o también como MDI oligomérico. El MDI polimérico está construido habitualmente a partir de una mezcla de isocianatos basados en MDI con diferentes funcionalidades. Habitualmente se utiliza MDI polimérico mezclado con MDI monomérico.

10 La funcionalidad (media en peso) de un poliisocianato, que contenga MDI polimérico, puede variar en el rango de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, particularmente de 2,3 a 4, particularmente de 2,4 a 3,5. Una mezcla tal de isocianatos polifuncionales basados en MDI con diferentes funcionalidades es particularmente el MDI bruto, que se obtiene en la producción de MDI como producto intermedio.

Los isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI se conocen y son comercializados por ejemplo por BASF Polyurethanes GmbH bajo el nombre Lupranat®.

15 La funcionalidad del componente A) asciende preferentemente a por lo menos dos, particularmente por lo menos 2,2 y de manera especialmente preferente por lo menos 2,4. La funcionalidad del componente A) asciende preferentemente a de 2,2 a 4 y de manera especialmente preferente de 2,4 a 3.

20 El contenido en grupos isocianato del componente A) asciende preferentemente a de 5 a 10 mmol/g, particularmente de 6 a 9 mmol/g, de manera especialmente preferente de 7 a 8,5 mmol/g. El experto sabe que el contenido en grupos isocianato en mmol/g y el llamado peso equivalente en g/equivalente están en relación recíproca. El contenido en grupos isocianato en mmol/g se origina a partir del contenido en % en peso según la ASTM D-5155-96 A.

25 En un modo de operación especialmente preferente, el componente A) consiste en por lo menos un isocianato polifuncional seleccionado entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el contexto de este modo de operación preferido, el componente (a1) contiene de manera especialmente preferente diisocianato de difenilmetano oligomérico y muestra una funcionalidad de por lo menos 2,4.

La viscosidad del componente A) utilizado puede variar en un amplio intervalo. El componente A) muestra preferentemente una viscosidad de 100 a 3000 mPa*s, de manera especialmente preferente de 200 a 2500 mPa*s.

Componente B

30 Conforme a la invención, el componente B) comprende por lo menos un compuesto polifuncional reactivo frente a isocianatos. Compuestos polifuncionales reactivos frente a isocianatos son aquellos, que presentan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos, particularmente por lo menos dos grupos funcionales reactivos frente a isocianatos. Los compuestos utilizados del componente B) presentan preferentemente una funcionalidad de 2 y 8, particularmente de 2 a 6. Si se emplearan varios compuestos diferentes en el contexto del componente B), entonces la funcionalidad media en peso del componente B) ascendería preferentemente a de 2,2 a 5, de manera especialmente preferente de 2,4 a 4, de manera totalmente preferente de 2,6 a 3,8. Se entiende por funcionalidad media en peso el valor que se obtiene cuando se pondera la funcionalidad de cada compuesto B) con el porcentaje en peso de este compuesto en el componente B).

40 Los polieterpolioles se prefieren como compuestos B). El término polieterpoliol se emplea como sinónimo al término polieterol y caracteriza compuestos alcoxilados con por lo menos dos grupos hidroxílicos reactivos.

Los polieterpolioles B) preferidos poseen una funcionalidad de 2 a 8 y presentan índices hidroxílicos de 100 mgKOH/g a 1200 mgKOH/g, preferentemente de 150 a 800 mgKOH/g, particularmente de 200 mgKOH/g a 550 mgKOH/g. Todos los índices hidroxílicos en la presente invención se determinan según la DIN 53240.

45 En general, la proporción del componente B), relativa a la suma de los componentes B) a F), asciende a del 40 al 98 % en peso, preferentemente del 50 al 97 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 95 % en peso.

50 Los polieteroles preferidos en el contexto del componente B) se pueden elaborar 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 alcalinos, como los hidróxidos sódico o potásico, alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato sódico o potásico o isopropilato potásico, o catalizadores de alcoxilación amínicos, como dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y/o derivados del imidazol, con empleo de por lo menos una molécula iniciador, que contenga de

2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos combinados, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro o greda.

5 Son óxidos de alquileo apropiados, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- y/o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden emplear individualmente, sucesivamente de manera alternante o como mezclas. Los óxidos de alquileo especialmente preferentes son óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno.

El componente B) comprende preferentemente al menos un polieterpoliol con un índice hidroxílico de 200 a 400 mgKOH/g, particularmente de 230 a 350 mgKOH/g y una funcionalidad de 2 a 3. Los rangos antes citados garantizan un buen comportamiento de flujo de la mezcla de poliuretano reactiva.

10 El componente B) comprende preferentemente por otra parte al menos un polieterpoliol con un índice hidroxílico de 300 a 600 mgKOH/g, particularmente de 350 a 550 mgKOH/g y una funcionalidad de 4 a 8, particularmente de 4 a 6. Los rangos antes citados conducen a una buena reticulación química de la mezcla de poliuretano reactiva.

15 Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como los ácidos succínico, adípico, ftálico y tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, opcionalmente N-mono-, N,N y N,N'-dialquil-sustituídas, con de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquílico, como etilendiamina opcionalmente mono- y dialquil-sustituída, dietilentriamina, trielentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- y/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'-diaminodifenilmetano. Se prefieren especialmente las denominadas aminas diprimarias, por ejemplo, etilendiamina.

20 Como moléculas iniciadoras entran además en consideración: 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.

Preferentemente se usan alcoholes di- o polivalentes, como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita y sacarosa.

25 Como compuestos en el componente B) entran en consideración por otra parte los alcoholes de poliéster con índices hidroxílicos de 100 a 1200 mgKOH/g.

30 Los alcoholes de poliéster preferidos se elaboran mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, los ácidos succínico, glutárico, adípico, subérico, azelaico, sebáico, decanodicarboxílico, maleico, fumárico y preferentemente ftálico, isoftálico, tereftálico y los ácidos naftalindicarboxílicos isoméricos.

35 A los compuestos preferidos del componente B) pertenecen también los alargadores de cadena y reticulantes opcionalmente empleados conjuntamente. Para la modificación de las propiedades mecánicas puede resultar favorable la adición de agentes de alargamiento de cadena bifuncionales, reticulantes trifuncionales y de mayor funcionalidad u opcionalmente también mezclas de estos. Como agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes se usan preferentemente alcanolaminas y particularmente dioles y/o trioles con pesos moleculares menores que 400, preferentemente de 60 a 300.

Si se deseara, se emplearían agentes de alargamiento de cadena, reticulantes o mezclas de estos convenientemente en una proporción del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso, relativa a la cantidad en peso del componente B).

40 Otras descripciones respecto de los alcoholes de poliéter y de poliéster preferidos, así como de su producción, se encuentran, por ejemplo, en el Manual del Plástico, Vol. 7 "poliuretanos", publicado por Günter Oertel, Editorial CarlHanser, München, 3ª Edición, 1993.

Componente C

45 Conforme a la invención, los materiales de partida usados en el procedimiento incluyen uno o varios propelentes. Conforme a la invención, el componente C) comprende al menos ácido fórmico. En un modo de operación preferido se emplean en el contexto del componente C), además de ácido fórmico, por lo menos otro propelente, particularmente agua.

50 Como propelente C) se prefiere especialmente una disolución acuosa de ácido fórmico. De manera especialmente preferente se utiliza como propelente C) ácido fórmico disuelto en agua en una concentración del 50 al 99 % en peso, particularmente del 60 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente del 70 al 90 % en peso.

El ácido fórmico (acuoso) reacciona con los grupos isocianato bajo la formación de dióxido de carbono y monóxido de carbono. Como el ácido fórmico y el agua liberan el gas propulsor mediante una reacción química con los grupos isocianato, se designan como propelentes químicos.

- 5 Por añadidura se pueden utilizar propelentes físicos como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Apropriados son particularmente los fluidos, que sean inertes en presencia de los poliisocianatos A) y tengan puntos de ebullición por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 50 °C, a presión atmosférica, de forma que se evaporen bajo la influencia de la reacción exotérmica de poliadición.

10 Ejemplos de tales fluidos, preferentemente empleados conjuntamente, son los alcanos, como heptano, hexano, n- y isopentano, preferentemente mezclas técnicas de n- y iso-pentanos, n- y iso-butano y propano, cicloalcanos, como ciclohexano y/o ciclohexano, éteres, como furano, dimetiléter y dietiléter, cetonas, como acetona y metiletilcetona, alquilésteres de ácido carbónico, como metilformiato, dimetiloxalato y etilacetato e hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, terafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. También se
15 pueden utilizar conjuntamente mezclas de estos fluidos de bajo punto de ebullición entre otros y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no. Son además apropiados los ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo los ácidos acético, oxálico, ricinoleico y compuestos conteniendo grupos carboxílicos. Los propelentes adicionales se seleccionan preferentemente del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con por lo menos 4 átomos de carbono, dialquiléteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoralcános con de 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con de 1 a 3 átomos de carbono en la cadena alquílica, particularmente tetrametilsilano. Entran en consideración
20 también los fluoralcános, que pueden crearse en la troposfera y por tanto no son dañinos para la capa de ozono, como trifluorometano, difluorometano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y heptafluoropropano, así como hidrofluorolefinas (HFO).

Preferentemente no se emplea ningún hidrocarburo halogenado como propelente. Preferentemente se usan como componentes adicionales del componente C) pentanos o mezclas de isómeros del pentano.

- 25 Los propelentes están o bien totalmente o parcialmente disueltos en el componente poliol (es decir B+C+D+E+F) o se añaden directamente antes de la espumación del componente poliol a través de un mezclador estático. Habitualmente está(n) las mezclas de ácido fórmico-agua o el ácido fórmico totalmente o parcialmente disuelto(as) en el componente poliol. Opcionalmente se dosifica el propelente físico (por ejemplo, pentano) y opcionalmente un resto del propelente químico "online".
- 30 La proporción utilizada del componente C) es del 1 al 45 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 15 % en peso, opcionalmente relativa a la cantidad en peso de los componentes B) a F).

35 Si sirviera exclusivamente ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico-agua como propelente, así la proporción del componente C) en la cantidad en peso de los componentes B) a F) ascendería preferentemente a del 0,5 al 10 % en peso, particularmente del 1 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 6 % en peso.

La adición del ácido fórmico y opcionalmente agua puede realizarse en combinación con la aplicación de los otros propelentes descritos. En un modo de operación se utiliza ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico-agua en combinación con pentano, particularmente ciclopentano y/o n-pentano.

Componente D

- 40 La reacción para dar la espuma rígida de poliuretano se lleva a cabo preferentemente en presencia de uno o de varios agentes ignífugos.

45 Como agentes ignífugos D) se pueden usar en general los agentes ignífugos conocidos del estado actual de la técnica. Agentes ignífugos apropiados son, por ejemplo, los ésteres bromados, éteres bromados (ixol) o alcoholes bromados como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados como fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de tris (1,3-dicloropropilo), fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, dietiléter de ácido dietanolaminometilfosfónico, así como polioles ignífugos conteniendo halógeno de uso comercial. Como otros fosfatos o fosfonatos se pueden utilizar fosfonato de dietilano (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) como agentes ignífugos líquidos.

- 50 Aparte de los agentes ignífugos ya denominados se pueden usar también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, como fósforo rojo, preparaciones conteniendo fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénio, polifosfato amónico y sulfato cálcico, grafito expandible o derivados del ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de por lo menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos

amónicos y melamina, así como opcionalmente almidón de maíz o polifosfato amónico, melamina, grafito expandible y opcionalmente poliéster aromático para ignifugar las espumas rígidas de poliuretano.

5 Los agentes ignífugos preferidos no presentan ningún grupo reactivo con grupos isocianato. Los agentes ignífugos son preferentemente líquidos a temperatura ambiente. Se prefieren especialmente TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK.

Los agentes ignífugos se utilizan en el contexto de la presente invención preferentemente en una proporción del 0 al 65 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 50 % en peso, particularmente del 6 al 15 % en peso, relativa al peso total de los componentes B) a F).

Componente E

10 La reacción para dar la espuma rígida de poliuretano se lleva a cabo preferentemente en presencia de uno o de varios catalizadores.

Como catalizadores E) para la producción de las espumas rígidas de poliuretano se emplean particularmente compuestos, que aceleren fuertemente la reacción de los compuestos conteniendo átomos de hidrógeno reactivos, particularmente grupos hidroxilo, de los componentes B) a F) con los poliisocianatos A).

15 Convenientemente se utilizan catalizadores de poliuretano básicos, por ejemplo aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- y/o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N,N-tetrametilbutanodiamina, N,N,N,N-tetrametilhexanodiamino-1,6, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, dimetilpiperazina, N-dimetil-aminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 20 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)-etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilamino-propil)-hexahidrotiazina, y trietilendiamina. Apropriadadas son también las sales metálicas, como cloruro de hierro(II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferentemente las sales de estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño, así como particularmente mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

25 Como catalizadores entran además en consideración: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido sódico y alcoholatos alcalinos, como metilato sódico e isopropilato potásico, carboxilatos alcalinos, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con de 10 a 20 átomos de C y opcionalmente grupos OH laterales. 30 Preferentemente se usan de 0,001 a 10 partes en peso de catalizador y/o combinación de catalizadores, relativo (es decir, calculado respecto) a 100 partes en peso del componente B). Existe también la posibilidad de poder desarrollar las reacciones sin catálisis. En este caso se aprovecha la actividad catalítica de los polioles iniciados con aminas.

35 Si al espumar se empleara un mayor exceso de poliisocianato, entrarían además en consideración como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos NCO excedentes entre otros: catalizadores formando grupos isocianurato, por ejemplo, sales de iones amonio o de metales alcalinos, especialmente carboxilatos de amonio o de metal alcalino, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conlleva espumas de PIR especialmente pirorretardantes.

40 Otras descripciones respecto de los materiales de partida citados y otros pueden extraerse de la literatura especializada, por ejemplo, del Manual del Plástico, Vol. VII, poliuretanos, Ed. Carl Hanser, München, Wien, 1ª, 2ª y 3ª Edición 1966, 1983 y 1993.

Componente F

La reacción puede realizarse además con empleo de otros auxiliares o aditivos.

45 Cabe citar por ejemplo sustancias de superficie activa, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, protectores de hidrólisis, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

50 Como sustancias de superficie activa entran por ejemplo en consideración compuestos, que sirvan para el soporte de la homogeneización de los materiales de partida y opcionalmente sean también apropiados para regular la estructura celular de los plásticos. Cabe citar por ejemplo los emulgentes, como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como las sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina oleato, dietanolamina estearato, dietanolamina ricinolato, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o amónicas de ácidos dodecilbenzol- o dinaftilmetanodisulfónicos y ácido ricinoleico; estabilizadores de la espuma, como

5 polímeros mixtos de siloxanoalquileño y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, éster de aceite de ricino y/o de ácido ricinoleico, aceite rojo de Turquía y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora del efecto emulgente, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma sirven además los acrilatos oligoméricos antes descritos con radicales polioxialquileño y fluoralcano como grupos laterales. Las sustancias de superficie activa se aplican habitualmente en concentraciones de 0,01 a 10 partes en peso, relativo (es decir calculado respecto) a 100 partes en peso del componente B).

10 Como materiales de relleno, particularmente materiales de relleno de refuerzo, han de entenderse los materiales de relleno orgánicos, agentes reforzantes, agentes de lastre, agentes para la mejora de la resistencia a la abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc., corrientes conocidos. Como materiales de relleno orgánicos entran por ejemplo en consideración: carbón, melamina, colofonio, resina de ciclopentadienilo y polímeros de injerto, así como fibras de celulosa, de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster a base de ésteres dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y particularmente fibras de carbono.

15 Los materiales de relleno orgánicos se pueden emplear individualmente o como mezclas y se agregan a la mezcla de reacción más favorablemente en concentraciones del 0,5 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 40 % en peso, relativo al peso de los componentes A) a F), donde sin embargo el contenido de esterillas, materiales no tejidos y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores hasta el 80 % en peso, relativo al peso de los componentes A) a F).

20 Descripciones más detalladas acerca de los otros auxiliares y aditivos corrientes antes denominados pueden extraerse de la literatura especializada, por ejemplo, de la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" Vol. XVI, Polyuretanes, partes 1 y 2, Ed. Interscience Publishers 1962 y/o 1964, o del Manual del Plástico, Vol. 7: "Polyuretane", Ed. Carl Hanser München, 3ª Edición, 1993.

25 Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano, se llevan a reacción los poliisocianatos A) y los componentes polioliol B) a F) preferentemente en tales concentraciones, que el índice de isocianato se encuentre en un rango de 90 a 700, preferentemente de 100 a 500.

Las espumas rígidas de poliuretano conformes a la invención se producen habitualmente según el procedimiento bicomponente. En este procedimiento se mezclan los componentes B) a F) para dar el llamado componente polioliol y este se lleva a reacción con los poliisocianatos A).

30 Los componentes de partida se mezclan en la mayoría de los casos a una temperatura de 15 a 35 °C, preferentemente de 20 a 30 °C. La mezcla de reacción puede introducirse con máquinas dosificadoras de alta o baja presión en los perfiles compuestos.

Sorprendentemente, las espumas rígidas de poliuretano utilizadas para el procedimiento conforme a la invención no muestran durante el lacado ninguna hinchazón de la espuma rígida de poliuretano. Por otra parte, los perfiles se pueden procesar bien y muestran también en caso de helada buenas propiedades de uso.

35 La invención debería describirse más a fondo en base a los siguientes ejemplos.

Se emplearon los siguientes polioliol:

polioliol B-1: polieterpolioliol con un índice hidroxílico de 490 mg KOH/g, basado en óxido de propileno y sorbitol como iniciador

40 polioliol B-2: polieterpolioliol con un índice hidroxílico de 248 mg KOH/g, basado en óxido de propileno y propilenglicol como iniciador

componente C-1: ácido fórmico 85%

componente C-2: agua

compuesto D-1: tris(2-cloroisopropil)fosfato

compuesto E-1: N,N- dimetilciclohexilamina

45 compuesto F-1: estabilizador a base de silicona, Nixax Silicone L- 6900

Los componentes especificados en la Tabla 1 se mezclaron para dar un componente polioliol.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Componente	Cantidad a emplear [% en peso]	
B-1	37,1	36,5
B-2	36,5	38,5
C-1	4,5	-
C-2	-	3,7
D-1	19,0	19,0
F-1	1,7	1,7
E-1	1,2	0,6

5 Como componente isocianato se usó una mezcla de diisocianato de 2,4'- y 4,4'-difenilmetano con oligómeros e isómeros de mayor funcionalidad (MDI bruto), con un contenido en NCO del 31,5 % (IsoPMDI 92410 de BASF). Las espumaciones a escala de laboratorio se realizaron con un índice de isocianato de 115.

En el contexto de los ensayos de producción se llevaron a reacción componentes polioli e isocianato en una instalación a baja presión con un índice de isocianato de 115 y se rellenaron de espuma perfiles compuestos de aluminio-poliamida con una altura de 70 mm y un ancho de 250 mm. Estos se sometieron entonces a continuación a un lacado en polvo.

10 Además se fabricaron con las espumas rígidas de poliuretano descritas perfiles compuestos de aluminio-poliamida con una altura de 3 cm y un ancho de 6 cm y se sometieron a un lacado en polvo a 200 °C.

Los perfiles no mostraron en el caso del ejemplo 1, tampoco tras el lacado, ninguna deformación.

15 Por el contrario, se comprobaron en llenados con espuma de perfiles compuestos de aluminio-poliamida, que se elaboraron con diversas recetas libres de material de relleno con agua como propelente, tanto a escala de laboratorio como también de producción, deformaciones en los elementos compuestos completamente rellenos de espuma, particularmente mediante el lacado (Ejemplo 2).

20 Además, se analizaron formulaciones con ácido fórmico como propelente, así como con concentraciones crecientes de carbonato cálcico (contenido de carbonato cálcico del 0 - 50% en peso) en experimentos de laboratorio y/o producción. A este respecto, la incorporación de materiales de relleno de grano fino en la mezcla de reacción exige altos requisitos en cuanto a la resistencia al desgaste de las bombas de dosificación. Las correspondientes formulaciones se analizaron con flexibilidad a baja temperatura decreciente. Además, podía comprobarse asimismo el aumento de polvo en muchos casos no deseado en el proceso de fabricación tras el corte o serrado de los perfiles de cámara hueca completamente rellenos de espuma. Resulta perjudicial en muchos casos además el aumento de densidad de la espuma de poliuretano final conteniendo material de relleno.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de perfiles compuestos comprendiendo por lo menos dos carcasas metálicas, conectadas con traversas de un material termoplástico, y un núcleo de espuma rígida de poliuretano, comprendiendo la introducción de los componentes iniciales de la espuma rígida de poliuretano en una cavidad formada por las carcasas metálicas, donde se forma la espuma rígida de poliuretano, y a continuación el lacado de la superficie externa del perfil compuesto por medio de una laca en polvo o lacado en horno, donde la espuma rígida de poliuretano se obtiene mediante reacción de los siguientes componentes:
- A) por lo menos un poliisocianato,
 - B) por lo menos un compuesto polifuncional reactivo frente a isocianatos,
 - 10 C) uno o varios propelentes comprendiendo por lo menos ácido fórmico,
 - D) opcionalmente uno o varios agentes ignífugos,
 - E) opcionalmente uno o varios catalizadores, y
 - F) opcionalmente otros auxiliares o aditivos,
- 15 donde los materiales de partida de la espuma rígida de poliuretano no contienen ningún material de relleno inorgánico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde componente C) es una disolución acuosa de ácido fórmico.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente C) es una disolución del 70 al 95 % en peso de ácido fórmico en agua.
- 20 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, donde la proporción de ácido fórmico, relativo al peso total de los componentes B) a F) asciende a del 2 al 6 % en peso.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente B) comprende exclusivamente compuestos obtenidos mediante alcoxilación de un iniciador con solamente óxido de propileno.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, donde el componente B) comprende por lo menos un polieterpoliol con un índice hidroxílico de 200 a 400 mgKOH/g y una funcionalidad de 2 a 3.
- 25 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, donde el componente B) comprende por lo menos un polieterpoliol con un índice hidroxílico de 300 a 600 mgKOH/g y una funcionalidad de 4 a 8.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, donde la funcionalidad media en peso del componente B) asciende a de 2,4 a 5.
- 30 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, donde el lacado se realiza a una temperatura de 100 a 250°C.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, donde la espuma rígida de poliuretano se obtiene mediante reacción de los siguientes componentes:
- A) por lo menos un poliisocianato,
 - B) por lo menos un compuesto polifuncional reactivo frente a isocianatos,
 - 35 C) uno o varios propelentes comprendiendo por lo menos ácido fórmico
 - D) uno o varios agentes ignífugos,
 - E) uno o varios catalizadores, y
 - F) opcionalmente otros auxiliares o aditivos.

11. Perfiles compuestos obtenibles según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Empleo de perfiles compuestos según la reivindicación 11 como marcos de ventanas o de puertas.