

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 751**

51 Int. Cl.:

**B29C 44/32** (2006.01)

**C08G 18/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/EP2014/054705**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14709289 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2969449**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de elementos composite y el elemento composite obtenido**

30 Prioridad:

**15.03.2013 EP 13159473**

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

**19.03.2018**

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 2 659 751 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 elementos composite y el elemento composite obtenido.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de elementos composite el cual comprende al menos una capa de espuma rígida a) y al menos una capa externa b), el cual comprende proporcionar un material fluido de partida a\*) y aplicar el material fluido de partida a\*) sobre la capa externa b) por medio de un dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente mientras que la capa externa b) se mueve continuamente. En tal caso, el material de partida a\*) comprende al menos un poliisocianato, al menos un polioliol, al menos un agente propelente, una composición catalizadora que comprende al menos un compuesto D1) que se selecciona del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina, y al menos un compuesto D2) que cataliza la formación de poliuretano, que se diferencia del compuesto D1), y contiene al menos un grupo amino, y opcionalmente agentes adyuvantes y aditivos. De acuerdo con la invención, el componente polioliol (componente B)) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles. La presente invención se refiere además a elementos composite que pueden obtenerse según un procedimiento de este tipo.

10 Las espumas rígidas de poliuretano son conocidas desde hace mucho y se han descrito muchas veces. La aplicación de las espumas rígidas de poliuretano se efectúa principalmente para aislamiento térmico, por ejemplo, en aparatos de refrigeración, medios de transporte o edificios, y para la preparación de elementos de construcción, principalmente los elementos sándwich.

15 Un campo esencial de aplicación de la espuma rígida de poliuretano son elementos composite. La preparación de elementos composite a partir de capas exteriores principalmente metálicas y de un núcleo hecho de espumas a base de isocianato, casi siempre espumas de poliuretano (PUR) o de poliisocianurato (PIR), con frecuencia denominadas también elementos sándwich, se practica en la actualidad a gran escala en plantas de banda doble de operación continua.

20 Además de los elementos sándwich, para el aislamiento de carcasas de refrigeración son cada vez más importantes los elementos con cubiertas exteriores de color para la decoración de fachadas de los más diversos edificios. Como capas exteriores también se emplean aquí, además de chapas de acero recubiertas, chapas de acero inoxidable, cobre o aluminio. Principalmente en el caso de los elementos de las fachadas, la estructura de la superficie de la frontera de la espuma con la capa exterior desempeña un papel decisivo. Por las más diversas razones, en la preparación de los elementos sándwich muy frecuentemente se producen inclusiones de aire no deseadas entre la capa exterior y la espuma a base de isocianato, los llamados huecos por encogimiento. Estas inclusiones de aire entre la chapa y la espuma pueden conducir a abolladuras de la chapa, particularmente en el caso de fuertes cambios de temperatura y de tonos de color oscuro de la capa exterior en la aplicación como elemento de fachada y pueden hacer que la fachada adquiera un aspecto desagradable.

25 Además, de esta manera se disminuye la adherencia entre la espuma aislante y la capa exterior. Con frecuencia ocurre que en los elementos sándwich la capa exterior inferior presenta la peor adherencia, la cual se determina mediante el ensayo de tracción. Además, en las construcciones habitualmente construidas por medio de elementos de sándwich, el lado inferior de la chapa es el lado exterior de la fachada de manera que se expone a condiciones extremas como la temperatura y efectos de absorción y por esto se contaminan peor que el lado superior del elemento de sándwich lo cual puede conducir al desprendimiento de la espuma de la chapa y, por lo tanto, también a abolladuras.

30 La publicación WO 2009/077490 describe un procedimiento para la preparación de elementos composite que comprende al menos una capa exterior b) y al menos una capa de espuma rígida a base de isocianato. Si bien este procedimiento proporciona capas de espuma rígida con pocos defectos superficiales (huecos por encogimiento) y una buena estructura superficial de la frontera de espuma con la capa exterior adyacente. No obstante, la estructura superficial de la espuma es susceptible de mejoramiento.

35 Por lo tanto, el objetivo consiste en desarrollar un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano el cual minimice, o impida completamente, de manera duradera la formación de huecos por encogimiento en la superficie de la espuma rígida a base de isocianurato hacia la cubierta exterior y, por lo tanto, conduzca a un espumado con buena adherencia, buen endurecimiento de la superficie y buena calidad de la superficie.

40 De acuerdo con la invención, Este objetivo se logra gracias a un procedimiento para la preparación de elementos composite que comprende al menos una capa de espuma rígida a) y al menos una capa exterior b), el cual comprende al menos los pasos de

50 (i) proporcionar un material fluido de partida a\*)

(ii) aplicar el material fluido de partida a\*) sobre la capa exterior b) por medio de un dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente mientras la capa exterior b) se mueve continuamente,

en cuyo caso el material de partida a\*) comprende los siguientes componentes:

A) al menos un poliisocianato,

B) al menos un polioliol,

C) al menos un propelente,

D) composición catalizadora que comprende

5 - al menos un compuesto D1), seleccionado del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina;

- al menos un compuesto que cataliza la formación de poliuretano D2), que se diferencia del compuesto D1) y contiene al menos un grupo amino, y

E) opcionalmente adyuvantes y aditivos,

10 en cuyo caso el componente B) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles.

Fue encontrado de manera sorprendente que el empleo de los componentes de polioliol que contienen poliéter, los cuales son libres de poliesteroles, conduce a un mejoramiento del endurecimiento y, por lo tanto, a una calidad mejorada de la superficie.

15 En tal caso, de acuerdo con la invención para la preparación de los elementos composite que comprenden al menos una capa de espuma rígida a) y al menos una capa exterior b), primero de acuerdo con el paso (i) se proporciona un material fluido de partida a\*) y a continuación según el paso (ii) se aplica el material fluido de partida a\*) sobre la capa exterior b) por medio de un dispositivo de aplicación c) que se ubica fijamente, mientras que la capa exterior b) se mueve continuamente.

En esto, el material de partida a\*) comprende según la invención los siguientes componentes:

20 A) al menos un poliisocianato,

B) al menos un polioliol,

C) al menos un propelente,

D) composición catalizadora que comprende

25 - al menos un compuesto D1), seleccionado del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina;

- al menos un compuesto que cataliza la formación de poliuretano D2), que se diferencia del compuesto D1) y contiene al menos un grupo amino, y

E) opcionalmente adyuvantes y aditivos,

en cuyo caso el componente B) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles.

30 Como catalizadores (D) para la preparación de la espuma rígida de poliuretano se usan compuestos que aceleran mucho la reacción de los compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, principalmente los grupos hidroxilo, del componente B) con los poliisocianatos A) orgánicos, opcionalmente modificados.

De acuerdo con la invención, la composición catalizadora D) comprende al menos un compuesto D1) y al menos un compuesto que cataliza la formación de poliuretano D2), que se diferencia del compuesto D1).

35 Los catalizadores pueden emplearse, según la necesidad, solos o en mezclas cualesquiera entre sí. Preferiblemente se emplea el componente catalizador D1) en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 3,2 partes en peso y el componente catalizador D2) en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, en cuyo caso la cantidad indicada (partes en peso) se refiere respectivamente a 100 partes en peso del componente B).

40 Más preferiblemente se emplea el componente catalizador D1) en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 2,5 partes en peso, de modo particularmente preferible en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 1,8 partes en peso y en especial en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 1,0 partes en peso, en cuyo caso la cantidad indicada (partes en peso) se refiere respectivamente a 100 partes en peso del componente B).

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como se han descrito previamente, en cuyo caso el catalizador D1) se

- emplea en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 2,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
- 5 En términos generales, la fracción del componente catalizador D2) es mayor que o igual a 0,1 % en peso, preferiblemente mayor que o igual a 0,6 % en peso, de manera particularmente preferida mayor que o igual a 1,2 % en peso, de modo principalmente preferido mayor que o igual a 2,5 % en peso, de modo especialmente preferido mayor que o igual a 3,5 % en peso y en especial mayor que o igual a 4,3 % en peso respecto de 100 partes en peso del componente B).
- 10 En términos generales, la fracción del componente catalizador D2) es menor que o igual a 10 % en peso, preferiblemente menor que o igual a 8 % en peso, de modo particularmente preferido menor que o igual a 7 % en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
- Según otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como se han descrito previamente, en cuyo caso el compuesto D2) se emplea en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
- 15 En términos generales, la proporción del componente catalizador D2) al componente catalizador D1) es menor que o igual a 34, preferiblemente menor que o igual a 30, de modo particularmente preferido menor que o igual a 26, de modo principalmente preferido menor que o igual a 22.
- En términos generales, la proporción del componente catalizador D2) al componente catalizador D1) es mayor que o igual a 2, preferiblemente mayor que o igual a 5, de modo particularmente preferido mayor que o igual a 10 y en especial mayor que 14.
- 20 De preferencia, en este caso la proporción en peso del compuesto D2) al compuesto D1) es mayor que 8.
- Según otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como se han descrito antes, en cuyo caso la proporción en peso del compuesto D2) al compuesto D1) es mayor que 8.
- 25 De acuerdo con la invención, el componente catalizador D1) es seleccionado del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina. El carboxilato de metal preferido en el contexto de la presente invención es un carboxilato de metal alcalino o un carboxilato de metal alcalinotérreo; particularmente se prefiere un carboxilato de potasio.
- En este caso, de acuerdo con la invención, el carboxilato preferiblemente se selecciona del grupo compuesto por formiato, etil-hexanoato y acetato. Por consiguiente, en el contexto de la presente invención los componentes catalizadores adecuados D1) se seleccionan del grupo compuesto por formiatos de metal alcalino, etil-hexanoatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, formiatos de metal alcalinotérreo, octoatos de metal alcalinotérreo y acetatos de metal alcalinotérreo y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina. Particularmente se prefiere el componente catalizador D1) seleccionado del grupo que se compone por formiato de potasio, octoato de potasio, acetato de potasio y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina.
- 30 De preferencia, el componente catalizador D1) contiene una combinación de catalizadores de reticulación que se compone de
- d11) 0,1 a 1,0 partes en peso respecto del componente B) de un catalizador de reticulación que se selecciona del grupo compuesto por la sal de un ácido carboxílico, de preferencia una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, de modo particularmente preferido una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico y
- 40 d12) 0 a 3,0 partes en peso respecto del componente B) del catalizador de reticulación N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina.
- De preferencia, como componente catalizador d11) se usan sales de ácidos carboxílicos seleccionadas del grupo compuesto por ácido fórmico, ácido acético y ácido octanoico; de modo particularmente preferible se usan ácido fórmico y ácido acético y en especial ácido acético.
- 45 Según otra forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como han sido descritos previamente, en cuyo caso el carboxilato se selecciona del grupo compuesto por formiato, octoato y acetato.
- Según otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como han sido descritos previamente, en cuyo caso la composición catalizadora contiene al menos un carboxilato de potasio y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina.
- 50

Particularmente se prefiere la proporción de componente catalizador d12) al componente catalizador d11) menor que 25, preferiblemente menor que 15, de modo particularmente preferido menor que 10 y en especial menor que 7.

En especial, no se usa el componente catalizador d12), es decir que el componente catalizador D1) se compone exclusivamente del componente catalizador d11).

- 5 Como componente catalizador D2) son adecuadas aminas muy básicas, por ejemplo amidinas tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina-1,6, pentametildietilentriamina, éter de tetrametildiaminoetilo, éter de bis(2-dimetilaminoetilo), bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, y compuestos de alcanolamina tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina y dimetiletanolamina.

Además, preferiblemente el compuesto D2) se selecciona del grupo compuesto por amidinas, aminas terciarias y alcanolaminas.

- 15 Según otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como han sido descritos antes, en cuyo caso el compuesto D2) se selecciona del grupo compuesto por amidinas, aminas terciarias y alcanolaminas.

Particularmente se prefiere el uso de trietilamina, dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, éter de bis(2-dimetilaminoetilo).

- 20 De modo principalmente preferido se emplean trietilamina y dimetilciclohexilamina, más preferiblemente trietilamina.

#### Componente A

En el contexto de la presente invención, por poliisocianatos se entiende un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos reactivos de isocianato por molécula, es decir que la funcionalidad sea de al menos 2. Si los poliisocianatos empleados o una mezcla de varios poliisocianatos no presentan una funcionalidad uniforme, el valor medio ponderado en número de la funcionalidad del componente A) empleado es de al menos 2.

- 25 Como poliisocianatos A) se toman en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos conocidos per se y preferentemente los aromáticos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales de este tipo son conocidos per se o pueden prepararse mediante métodos conocidos per se. Los isocianatos polifuncionales también pueden emplearse principalmente como mezclas, de modo que el componente A) contiene en este caso diferentes isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que se toman en consideración como poliisocianato presentan dos (en lo sucesivo llamados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

- 30 En particular pueden mencionarse principalmente: diisocianatos de alquileo o 4 a 12 átomos de carbono en el residuo de alquileo, tales como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano así como muestras cualesquiera de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno así como las mezclas correspondientes de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrohexilmetano así como las mezclas correspondientes de isómeros, y preferentemente poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y las mezclas correspondientes de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las mezclas correspondientes de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'-y 2,2'-difenilmetano y polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianato de tolueno.

- 35 Principalmente son adecuados diisocianatos 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-tolueno (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-isocianatometil-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'-dicrohexilmetano.

- 50 Particularmente se prefieren como poliisocianatos del componente A) las siguientes formas de realización:

i) Isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de tolueno (TDI), principalmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;

- 5 ii) isocianatos polifuncionales a base de isocianato de difenilmetano (MDI), principalmente 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligoméricos, el cual también se denomina polifenilpolimetilenoisocianato, o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano antes mencionados, o MDI crudo, el cual se producen durante la preparación de MDI, o mezclas de al menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular previamente mencionados;
- 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).
- 10 Como poliisocianato se prefiere muy particularmente el diisocianato de difenilmetano polimérico. El diisocianato de difenilmetano polimérico (en lo sucesivo llamado MDI polimérico) es una mezcla de MDI de dos anillos y productos oligoméricos de condensación y, por lo tanto, derivados de diisocianato de difenilmetano (MDI). Los poliisocianatos también pueden componerse preferiblemente de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.
- 15 MDI polimérico contiene, además de MDI bicíclico, uno o varios productos de condensación policíclicos del MDI con una funcionalidad de más de 2, principalmente 3 o 4 o 5. MDI polimérico es conocido y con frecuencia se denomina polifenilpolimetilenoisocianato o también MDI oligomérico. MDI polimérico habitualmente se compone de una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Habitualmente se emplea MDI polimérico en mezcla con MDI monomérico.
- 20 La funcionalidad (media) de un poliisocianato que contiene MDI polimérico puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, principalmente de 2,3 a 4, principalmente de 2,4 a 3,5. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es principalmente el MDI crudo que se obtiene como producto intermedio durante la preparación de MDI.
- Los isocianatos polifuncionales o las mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI son conocidos y se venden, por ejemplo, por parte de la BASF Polyurethanes GmbH bajo el nombre de Lupranat®.
- 25 La funcionalidad del componente A) es preferentemente de al menos dos, principalmente de al menos 2,2 y de modo particularmente preferido de al menos 2,4. La funcionalidad del componente A) es preferiblemente de 2,2 a 4 y de modo particularmente preferido de 2,4 a 3.
- Preferentemente, el contenido de grupos isocianatos del componente A) es de 5 a 10 mmol/g, principalmente de 6 a 9 mmol/g, de modo particularmente preferido de 7 a 8,5 mmol/g. El experto sabe que el contenido de grupos isocianato mmol/g y y el llamado peso de equivalencia en g/equivalente se encuentra en una proporción recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g resulta del contenido en % en peso según ASTM D-5155-96 A.
- 30 En una forma particularmente preferida de realización, el componente A) se compone de al menos un isocianato polifuncional que se selecciona 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 preferida de realización, el componente A) contiene de modo particularmente preferido diisocianato de difenilmetano oligoméricos o y presenta una funcionalidad de al menos 2,4.
- 35 La viscosidad del componente A) empleado puede variar en un intervalo amplio. De preferencia, el componente A) presenta una viscosidad de 100 a 3000 mPa\*s, de modo particularmente preferido de 200 a 2500 mPa\*s.
- 40 Con frecuencia también se usan poliisocianatos modificados, es decir productos que se obtienen mediante conversión química de poliisocianatos orgánicos y que presentan al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. Principalmente pueden mencionarse poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biureta, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.
- 45 En particular se toman en consideración, por ejemplo: poliisocianatos orgánicos que contienen grupos uretano, preferentemente poliisocianatos aromáticos, con contenidos de NCO de 33,6 a 15 % en peso, preferentemente de 31 a 21 % en peso, respecto del peso total, por ejemplo con dioles, trioles, glicoles de dialquileno, glicoles de trialquileno de bajo peso molecular o glicoles de polioxialquileno con pesos moleculares hasta de 6000, principalmente con pesos moleculares hasta de 1500, diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano modificados, o MDI crudo modificado o diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno, en cuyo caso como glicoles de di- o polioxialquileno, que pueden emplearse individualmente o como mezclas, pueden mencionarse a manera de ejemplo: dietileno-, dipropilenglicol, polioxietileno-, polioxipropileno- y polioxipropileno-polioxietilenglicoles, -trioles y/o -tetraoles.
- 50 También son adecuados los prepolímeros que contienen grupos NCO que tienen contenidos de NCO de 25 a 3,5 % en peso, preferentemente de 21 a 14 % en peso, respecto del peso total, preparados a partir de los polyester- y/o preferentemente polieterpolioles y diisocianato de 4,4'-difenilmetano descritos a continuación, mezclas de diisocianato de 2,4'- y 4,4'-difenilmetano, diisocianatos de 2,4- y/o 2,6-tolueno o MDI crudo.

Además, han dado buenos resultados poliisocianatos líquidos que contienen grupos de carbodiimida y/o anillos de isocianurato, que tienen contenidos de NCO de 33,6 a 15, preferentemente 31 a 21 % en peso, respecto del peso total, por ejemplo, a base de diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano y/o diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno.

- 5 Opcionalmente, los poliisocianatos modificados pueden mezclarse entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados tales como, por ejemplo, diisocianato de 2,4'-, 4,4'-difenilmetano, MDI crudo, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno. Particularmente ha dado buenos resultados y preferentemente se aplican los siguientes poliisocianatos: mezclas de diisocianato de tolueno y MDI crudo o mezclas de poliisocianatos orgánicos que contienen grupos modificados de uretano, con un contenido de NCO de 33,6 a 15 % en peso, principalmente aquellos a base de diisocianatos de tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, mezclas de isómeros de diisocianato de difenilmetano o MDI crudo y principalmente MDI crudo con un contenido de isómeros de diisocianato de difenilmetano de 25 a 80 % en peso, preferentemente de 30 a 55 % en peso.

#### Componente B

De acuerdo con la invención, el componente B) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles.

- 15 Los poliéter-poliolios pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos de metales alcalinos como, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio, o alcoholatos de metal alcalino como, por ejemplo, metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores, y adicionando al menos una molécula iniciadora que contiene enlazados 2 a 8, de preferencia 2 a 6, átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis tales como pentacloruro de antimonio, eterato-fluoruro de boro, entre otros, o tierra para blanquear, como catalizadores, de uno o de varios óxidos de alquileo que tienen 2 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquileo. Además, también pueden emplearse compuestos de cianuro multimetálico, los llamados catalizadores DMC. Como catalizador también pueden emplearse aminas terciarias tales como, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, trimetilamina, dimetiletanolamina, imidazol y/o dimetilciclohexilamina.
- 20 Óxidos de alquileo adecuados para la preparación de los polieterpoliols b1), b2) y b3) son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, alternándose sucesivamente o como mezclas.

En una forma preferida de realización de la invención, como componente B) se emplea una mezcla de

- 30 b1) 35 a 75 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes de alta funcionalidad, con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un número de hidroxilo de 400 a 550 mg de KOH/g,
- b2) 2 a 30 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 3,5 a 4,5 y un número de hidroxilo de 450 a 900 mg de KOH/g,
- 35 b3) 15 a 35 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes con funcionalidades de 1,5 a 3 y un número de hidroxilo de 150 a 450 mg de KOH/g.

Todas las partes en peso b1) a b3) del componente B) por definición no exceden las 100 partes en peso.

La determinación del número de hidroxilo se efectúa según la DIN 53240.

- 40 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como han sido descritos antes, en cuyo caso como componente B) se emplea una mezcla de

- b1) 35 a 75 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un número de hidroxilo de 400 a 550 mg de KOH/g,
- b2) 2 a 30 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 3,5 a 4,5 y un número de hidroxilo de 450 a 900 mg de KOH/g,
- 45 b3) 15 a 35 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes con funcionalidades de 1,5 a 3 y un número de hidroxilo de 150 a 450 mg de KOH/g.

Como moléculas iniciadoras para los poliéter-alcoholes b1), b2) y b3) usado según la invención se toman en consideración los siguientes compuestos:

- 5 b1) como sustancias iniciadoras principalmente se usan compuestos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo, principalmente azúcares, almidones o lignina. En este caso son de particular importancia práctica la glucosa, la sacarosa y el sorbitol. Puesto que estos compuestos se presentan en forma sólida en las condiciones habituales de reacción de la alcoxilación, en términos generales es habitual alcoxilar estos compuestos conjuntamente con co-iniciadores. Como co-iniciadores son adecuados particularmente agua y alcoholes inferiores polifuncionales como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y sus homólogos.
- 10 b2) como moléculas iniciadoras se emplean principalmente amoníaco, aminas alifáticas polifuncionales, principalmente aquellas que tienen 2 a 6 átomos de carbono y grupos amino primarios y secundarios, así como amino-alcoholes que tienen 2 a 6 átomos de carbono en la cadena principal. De manera preferente se emplean etilamina, monoalquiletilendiaminas, 1,3-propilendiamina, dietanolamina y trietanolamina.
- b3) como moléculas iniciadoras se emplean agua y/o alcoholes de bajo peso molecular, bi- o tri-funcionales.
- 15 Principalmente se usan alcoholes lineales o ramificados que tienen 2 a 12 átomos de carbono, principalmente aquellos que tienen 2 a 6 átomos de carbono en la cadena principal. Compuestos preferidos como sustancias iniciadoras son, además de agua, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butandiol-1,4, hexandiol-1,6 y sus homólogos.
- 20 Los poliéter-alcoholes b1) tienen preferiblemente funcionalidades de 3,7 a 5,2 y un número de hidroxilo de 400 a 520 mg de KOH/g y de modo particularmente preferido funcionalidades de 3,9 a 5 y un número de hidroxilo de 400 a 500 mg de KOH/g y de modo muy particularmente preferido funcionalidades de 4 a 4,5 y un número de hidroxilo de 450 a 500 mg de KOH/g.
- La fracción del componente b1) es preferiblemente de 35 a 75 partes en peso, de modo particularmente preferido de 46 a 74 partes en peso y en especial 57 a 72 partes en peso respecto del componente B).
- Los poliéter-alcoholes b2) tiene preferiblemente una funcionalidad de 4,0 y un número de hidroxilo de 470 a 800 mg de KOH/g y de modo particularmente preferido una funcionalidad de 4 y un número de hidroxilo de 730-800 mg de KOH/g.
- 25 La fracción del componente b2) es preferiblemente de 2 a 30 partes en peso, de modo particularmente preferido 3 a 22 partes en peso y en especial de 6 a 18 partes en peso respecto del componente B).
- Los poliéter-alcoholes b3) con funcionalidades de 2 a 3 y un número de hidroxilo de 220 a 430 mg de KOH/g. Según otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como han sido descritos antes, en cuyo caso el o los poliéter-alcoholes b3) presentan funcionalidades de 2 a 3 y un número de hidroxilo de 220 a 430 mg de KOH/g.
- 30 Particularmente se prefieren poliéter-alcoholes b3) con una funcionalidad de 3 y un número de hidroxilo de 380- 420 mg de KOH/g.
- La fracción del componente b3) es preferiblemente de 15 a 35 partes en peso, de modo particularmente preferido de 12,5 a 32 partes en peso y en especial 10 a 25 partes en peso respecto del componente B).
- 35 Como b3) pueden emplearse uno o varios poliéter-alcoholes. Otras indicaciones sobre los poliéter-alcoholes b1), b2) y b3) usados, así como sobre su preparación se encuentran, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos), volumen 7 "Polyurethane", editado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser-Verlag Múnich, 3ª edición, 1993.
- 40 El componente B) puede contener opcionalmente además agentes extensores de cadena y/o de reticulación. Como agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación se aplican principalmente aminas y alcoholes trifuncionales o trifuncionales, principalmente dioles, trioles o ambos, respectivamente con pesos moleculares menores que 400, preferentemente de 60 a 300.
- Como componente B) también se toman en consideración, además, poliéter-alcoholes modificados con ácido graso.
- 45 Por poliéter-poliol modificado con ácido graso en el contexto de la presente invención puede entenderse un producto de reacción de al menos una molécula iniciadora con óxido de alquileo y al menos un ácido graso y/o al menos un derivado de ácido graso. Polioles de este tipo son conocidos per se por el experto en la materia.
- En una forma preferida de realización, el polieterol modificado con ácido graso es el producto de reacción de BF1) de 15 a 63 % en peso, principalmente de 20 a 55 % en peso, de uno o de varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,



BF2) de 2 a 30 % en peso, principalmente de 5 a 25 % en peso, de uno o de varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácido graso,

5 BF3) de 35 a 83 % en peso, principalmente de 40 a 75 % en peso, de uno o de varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de C, en cada caso respecto de la cantidad en peso de los componentes BF1) a BF3), lo cual da como resultado 100 % en peso.

Preferentemente, al emplear poliéteroles modificados con ácido graso se prescinde del uso del componente de polieterol b2), de modo particularmente preferido del uso de los componentes b2) y b3) y en especial del uso de los componentes b1), b2) y b3).

10 Como agente propelente C) para el procedimiento según la invención pueden emplearse los agentes propelentes habituales para la preparación de espumas rígida de poliuretano.

15 Como agente propelente C) pueden emplearse, además de agua, adicionalmente compuestos con efecto químico y/o físico conocidos en general. Por agentes propelentes químicos se entienden compuestos que forman productos gaseosos por la reacción con el isocianato tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por agentes propelentes físicos se entienden compuestos que se disuelven o se emulsionan en las materias primas de la preparación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. En tal caso son, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos tales como, por ejemplo, alcanos perfluorados, como perfluorohexano, clorofluorocarbonos y éteres, ésteres, cetonas, acetales así como compuestos inorgánicos y orgánicos que liberan nitrógeno al calentarse, o mezclas de los mismos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos que tienen 4 a 8 átomos de carbono, o hidrocarburos clorados, como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245 fa), 20 trifluorometano, difluorometanos, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC 365 mfc), 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoreetano y heptafluoropropano.

Como agentes propelentes ventajosamente se usan hidrocarburos alifáticos con bajo peso molecular, preferentemente n-pentano y/o iso-pentano, principalmente n-pentano.

25 El n-pentano tiene un punto de ebullición de 36 °C, iso-pentano tiene un punto de ebullición de 28 °C. De esta manera, los puntos de ebullición se encuentran en un intervalo favorable para la operación propelente.

Como agente propelente también es adecuada agua, sola o en combinación con uno de los propelentes mencionados.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como se han descrito antes, en cuyo caso el agente propelente se selecciona del grupo compuesto por n-pentano, iso-pentano y agua.

30 Puesto que los hidrocarburos alifáticos adecuados como propelentes son combustibles y pueden explotar, las plantas de espuma dos tienen que equiparse con los equipos de seguridad correspondientes, tal como también se necesitan al emplearse n-pentano en calidad de propelentes.

35 En calidad de agente propelente, es ventajoso emplear los hidrocarburos alifáticos conjuntamente con agua. La cantidad empleada de hidrocarburos alifáticos es de 2 a 30 % en peso, preferentemente de 6 a 19 % en peso, respecto del componente B). La fracción del agua depende de la densidad aparente esperada de la espuma rígida del poliuretano y en términos generales es de 1 a 5 partes en peso, principalmente de 1,5 a 5 partes en peso y muy en particular de 2 a 5 partes en peso de agua respecto del componente B).

40 La mezcla de reacción para la preparación de las espumas rígida de poliuretano opcionalmente también puede tener adyuvantes y/o aditivos E). Pueden mencionarse, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, materiales de carga, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, protectores de hidrólisis y sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

45 Como sustancias tensioactivas se toman en consideración, por ejemplo, compuestos que sirven para apoyar la homogeneización de las sustancias de partida y opcionalmente también son adecuados para regular la estructura de la celda de los plásticos. Por ejemplo, pueden mencionarse emulsionantes tales como las sales de sodio de los sulfatos de aceite de ricino o los ácidos grasos o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmelanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileo y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino y de ácido 50 ricinoleico, aceites sulfonado de ricino y aceite de cacahuete; y reguladores de celda como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para el mejoramiento del efecto emulsionante de la estructura de la celda y/o estabilización de la espuma son adecuados, además, los acrilatos oligoméricos antes descritos con residuos de polioxialquileo y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se aplican habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, respecto de las 100 partes en peso del componente B).

Como materiales de relleno se entienden materiales de relleno con efecto principalmente de refuerzo, son los materiales de relleno conocidos per se, habitualmente orgánicos e inorgánicos, agentes de refuerzo, agentes de carga, productos para el mejoramiento del comportamiento de abrasión en pinturas, productos para el recubrimiento. En particular pueden mencionarse a manera de ejemplo: materiales de relleno tales como minerales de silicato, por ejemplo, filosilicatos tales como antigorita, serpentina, hornblendas, anfíbolitas, crisotilo, talco; óxidos de metal como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales de metal como creta, barita y pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, así como vidrio, entre otros. De preferencia se usan caolín (China Clay), silicato de aluminio y o precipitados de sulfato de bario, silicato de aluminio, así como minerales fibrosos naturales y sintéticos tales como wollastonita, fibras de metal y principalmente de vidrio de diferente longitud que opcionalmente pueden analizarse. Como materiales de relleno orgánicos pueden considerarse, por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros injertados, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y principalmente fibras de carbono.

Los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos pueden usarse individualmente o como mezclas y se incorporan a la mezcla de reacción ventajosamente en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferentemente 1 a 40 % en peso, respecto del peso de la suma de los componentes A) y B), en cuyo caso, no obstante, el contenido de esteras, fieltros y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores de hasta 80% en peso.

Como agente ignífugo pueden aplicarse ésteres orgánicos de ácido fosfórico o de ácido fosfónico. De preferencia se usan compuestos que no son reactivos frente a los grupos isocianato. Los ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro también pertenecen a los compuestos preferidos. Los agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de trietilo, fosfato de difenilcresilo, fosfonato de dietileno, fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, éster dietílico de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos que contienen halógeno, habituales en el comercio.

Además, también pueden emplearse agentes ignífugos que contienen bromo. Como ignífugos que contienen bromo se emplean de preferencia 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 tipo bromobutendiol. También pueden aplicarse compuestos que se derivan de la serie de los compuestos bromados de neo-pentilo que contienen grupos OH.

Aparte de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados, también pueden usarse agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos tales como fósforo rojo, óxido hidrato de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfatos 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 opcionalmente almidón de maíz o polifosfatos de amonio, melamina y grafito expandible y/u opcionalmente poliésteres aromáticos para volver ignífugos los productos de poliadición de poliisocianato. En términos generales, ha demostrado ser conveniente usar 5 a 50 partes en peso, preferentemente 5 a 25 partes en peso, de los mencionados agentes ignífugos respectivamente para 100 partes en peso del componente B).

Indicaciones más detalladas sobre los otros adyuvantes y aditivos habituales que han sido mencionados antes pueden tomarse de la literatura especializada, por ejemplo, la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" volumen XVI, Polyurethanes, parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 y 1964, o en el Kunststoff-Handbuch (Manual de plásticos), Polyurethane, volumen VII, editorial Hanser, Múnich, Viena, 3ª edición, 1993.

La proporción de mezcla de los componentes empleados se describe mediante el índice de isocianato. Por índice de isocianato se entiende la proporción de equivalentes de los grupos isocianato y los grupos que son reactivos frente al isocianato, multiplicado por 100. De esta manera, un índice de isocianato de 70 significa, por ejemplo, que por un grupo OH reactivo en el componente B) a E) se encuentran presentes 0,7 grupos de NCO reactivos en el componente A); o por un grupo NCO reactivo el componente A) se encuentran presentes 1,43 grupos de NCO reactivos en los componentes B) a E).

En una forma preferida de realización de la invención, para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano se hacen reaccionar los poliisocianatos A) y el componente B) en tales cantidades que el índice de isocianato se encuentra en un intervalo entre 110 y 240, preferentemente entre 120 y 210, de modo particularmente preferido entre 130 y 180, específicamente entre 135 y 160 y en especial entre 140 y 150. El índice de isocianato es la proporción molar de los grupos isocianato a los grupos que son reactivos con los grupos isocianato, multiplicado por 100. Adicionalmente al mejoramiento de la superficie, principalmente de la superficie superior de la espuma, con esto también se logran temperaturas más bajas de reacción y propiedades mecánicas mejoradas.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como han sido descritos antes, en el cual el componente A) y el componente B) a E) se emplean de manera tal que el índice de isocianato sea menor que 180.

Dispositivo para la aplicación

De acuerdo con la invención, la aplicación se efectúa por medio de un dispositivo para la aplicación. De modo particularmente preferido, este dispositivo para la aplicación ubicado fijamente se forma de al menos un tubo c) provisto con aberturas f), instalado fijamente esencialmente en paralelo a la capa exterior b) y esencialmente en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior de b).

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de elementos composite, tal como se han descrito anteriormente, en el cual el dispositivo para la aplicación c) ubicado fijamente, se compone de al menos un tubo c) ubicado fijamente, provisto con aberturas f), instalado en paralelo a la capa exterior b) y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior b). El al menos un tubo se instala de manera particularmente preferida en paralelo a la capa exterior b) y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior b). En el contexto del procedimiento según la invención, el al menos un tubo c) se encuentra fijado, es decir que el ángulo entre el eje longitudinal del tubo o de los tubos y la dirección de movimiento de la capa exterior es constante esencialmente en ángulo recto o en ángulo recto. Pueden usarse un tubo o preferiblemente varios tubos instalados uno al lado de otro en dirección longitudinal en calidad de dispositivo de aplicación.

El dispositivo de aplicación es conocido del estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en la publicación WO 2009/077490, cuyo contenido se incorpora con esto completamente a la presente invención. El dispositivo para la aplicación también se denomina en lo sucesivo rastrillo de distribución.

En una forma preferida de realización, al menos dos tubos c) provistos de aberturas f) se disponen principalmente de tal modo que formen una línea recta. De preferencia se usan 2 a 4, de modo particularmente preferido 2 a 3 y principalmente 2 tubos c) como dispositivo para la aplicación (rastrillo de distribución).

Los rastrillos de distribución de acuerdo con la invención, tal como se han descrito, poseen una forma tubular con agujeros en el lado inferior, distribuidos por toda la longitud y con el sitio de suministro de la mezcla de reacción ubicado ya sea en un extremo de los tubos c) o de preferencia en su centro. Al usar varios tubos c), el suministro se efectúa de preferencia de la misma manera en todos los tubos c).

Los tubos c), o bien los tubos c) dispuestos uno al lado de otro en dirección longitudinal, pueden tener conjuntamente una longitud que es igual a la anchura de la capa exterior b). De preferencia, la longitud del tubo, o de los tubos instalados uno al lado de otro en dirección longitudinal, es menor que la anchura de la capa exterior b) con el fin de asegurar que no se aplica parcialmente junto a la capa exterior b). En tal caso, el rastrillo de distribución se dispone en la mitad sobre la capa exterior b). Preferentemente, el rastrillo de distribución cubre al menos 70% de la anchura de la capa exterior b). En el caso de una anchura de la capa exterior b) de 1,2 m, tal como es habitual en el caso de los elementos sándwich, no se cubriría una anchura de 25 cm a cada lado por parte del rastrillo de distribución.

El rastrillo de distribución cubre preferentemente al menos 70%, de modo particularmente preferido al menos 80 %, y principalmente al menos 95 % de la anchura de la capa exterior b).

El rastrillo de distribución se aplica de preferencia en una altura hacia la capa exterior b) de 5 a 30 cm, preferiblemente de 10 a 30 cm, y principalmente de 15 a 25 cm.

La cantidad de aberturas f) a lo largo del tubo c) o a lo largo de cada tubo c), según la longitud del tubo c), es de al menos 2, preferiblemente de al menos 6, de modo particularmente preferido de 10 a 50, y principalmente de 20 a 40. Preferentemente, la cantidad de agujeros es un número par.

Los diámetros de las aberturas f) se encuentran en el intervalo de 0,5 a 10 mm, preferiblemente 1,0 mm a 4 mm. Las distancias de las aberturas f), una de las otras, son preferentemente de 5 a 200 mm, de modo particularmente preferido 5 a 60 mm, y principalmente 10 a 30 mm. La distancia y el diámetro son preferentemente iguales por toda la longitud del tubo c).

El tubo c), o cada uno de los tubos, tiene un diámetro interno de 0,2 a 5 cm, preferiblemente de 0,3 a 2,5 cm y principalmente de 0,2 a 2 cm.

En una forma particularmente preferida de realización, la longitud de las aberturas f) sobre la longitud del tubo c) o de los tubos c), si se usan varios tubos, es diferente. 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 diferente manera. Por una parte, el diámetro interno del tubo c) puede cambiar. Esto no se prefiere puesto que los componentes de este tipo son difíciles de fabricar y de limpiar.

La longitud de las aberturas f) cambia preferentemente instalando en el lado inferior del tubo c) uno o varios componentes de modo tal que la longitud de las perforaciones varíe de la manera deseada. Mediante estas medidas se modifica de hecho el grosor de la pared del tubo c). Las longitudes de agujero, considerada desde el sitio de

- 5 suministro del material de partida para la espuma rígida a base de isocianato a\*) hasta el extremo se disminuye, no de manera lineal, sino exponencial. Habitualmente, el alargamiento de las aberturas f) se efectúa de manera tal que se reduce la longitud desde el suministro de la mezcla a\*) hacia el extremo del tubo c). Es decir que al suministrar la mezcla a\*) en el medio del tubo c), se reduce la longitud de las aberturas f) hacia los bordes. Al suministrar la mezcla a\*) en el borde del tubo c) se reduce la longitud de las aberturas f) desde el sitio en el cual se efectúa el suministro hacia el otro sitio.
- Principalmente, el rastrillo de distribución que se compone preferentemente de plástico, puede componerse de un único componente, es decir fabricarse de una sola pieza. La longitud de las aberturas varía según las realizaciones precedentes adaptando al lado inferior del tubo las aberturas por medio de alargamientos tubulares en su longitud.
- 10 La longitud de las aberturas f) debe seleccionarse preferiblemente de manera tal que la proporción de la longitud de las aberturas f) desde el borde hasta el centro para cada tubo c) sea de 1,1 a 10. De modo particularmente preferido, la proporción es de 2,5 a 10, principalmente de 5 a 10.
- 15 Si se usan varios tubos c) la variación de la superficie de las aberturas f) se configura igualmente para todos los tubos c). Cada uno de los tubos c) provisto con aberturas f) está unido con un dispositivo de mezcla para la mezcla de los componentes del material fluido de partida para la espuma rígida a base de isocianato a\*). Esto se efectúa habitualmente por medio de un sitio de suministro d) y e) que se encuentra en el medio. Éste se configura como un tubo y en caso de uso de varios tubos c) cada uno de estos se une con el sitio de suministro. Esto puede suceder a través de un tubo del cual salen a su vez tubos de conexión con los tubos c).
- 20 El diámetro de los sitios de suministro d) es preferentemente constante. Preferentemente es de 4 a 30 mm, de modo particularmente preferido es de 6 a 22 mm.
- El procedimiento según la invención se configura preferiblemente de manera tal que la cantidad del material de partida fluido, aplicado sobre la capa exterior b), para la espuma rígida a base de isocianato a\*) sea de 2 kg/min a 100 kg/min, preferiblemente de 8 kg/min a 60 kg/min.
- 25 La viscosidad del material fluido de partida para la espuma rígida a base de isocianato a\*) es preferentemente, a 25 °C, de 100 mPa\*s a 4000 mPa\*s, de modo particularmente preferido de 100 mPa\*s a 3500 mPa\*s, principalmente de 200 a 2000 mPa\*s.
- Según otra forma de realización, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual la viscosidad del material líquido de partida para la espuma rígida a\*), a 25 °C, se encuentra en el intervalo de 100 mPa\*s a 3500 mPa\*s.
- 30 El procedimiento según la invención es particularmente adecuado para espumas con un pequeño tiempo de inicio del sistema. El tiempo de inicio de los sistemas empleados para el procedimiento según la invención se encuentra preferentemente por debajo de 15 segundos, preferiblemente por debajo de 12 segundos, de modo particularmente preferido por debajo de 10 s y principalmente por debajo de 8 s con un tiempo de fraguado del sistema de 20 a 60 s.
- 35 Por tiempo de inicio se entiende el tiempo entre la mezcla de los componentes polioliol e isocianato y el inicio de la reacción de uretano. Por el tiempo de fraguado se entiende el tiempo desde la mezcla de los componentes de partida de la espuma hasta el momento en el cual el producto de reacción ya no es capaz de fluir. El tiempo de fraguado se ajusta según el grosor del elemento producido y de la velocidad de la banda doble.
- 40 Preferiblemente, las espumas rígidas de la invención se preparan en plantas de banda doble que operan continuamente. Los componentes de polioliol y de isocianato se dosifican aquí con una máquina alta presión y se mezclan en un cabezal de mezcla. A la mezcla de polioliol pueden dosificarse previamente los catalizadores y/o los propelentes por medio de bombas separadas.
- 45 La mezcla de reacción se aplica continuamente sobre la capa exterior inferior. La capa exterior inferior con la mezcla de reacción y la capa exterior superior entran a la banda doble. Aquí la mezcla de reacción se espumada y endurecida. Después de dejar la banda doble, se corta la hebra sin fin en las dimensiones deseadas. De esta manera, pueden fabricarse elementos sándwich con capas exteriores metálicas o elementos aislantes con capas exteriores flexibles.
- Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 15 a 90 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, principalmente de 20 a 45 °C. La mezcla de reacción puede verterse en herramientas de soporte cerradas con máquinas de dosificación de alta o baja presión. Según esta tecnología son elaborados elementos sándwich discontinuos, por ejemplo.
- 50 Las capas de espuma rígida de poliuretano presentan preferiblemente una densidad de 0,02 a 0,75 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,025 a 0,24 g/cm<sup>3</sup> y principalmente de 0,03 a 0,1 g/cm<sup>3</sup>. Particularmente son adecuadas como material de aislamiento en el sector de la construcción y de frigoríficos, por ejemplo, como capa intermedia para elementos sándwich o para espumada in situ de carcasas de frigoríficos y congeladores.

Las espumas rígidas preparadas según el procedimiento de la invención presentan buenas superficies con pocos defectos, buena adhesividad y un buen endurecimiento. La mezcla formada por los componentes B) a E) presenta simultáneamente una buena estabilidad durante el almacenamiento a 20 °C y 5 °C durante varios meses.

5 La presente invención también se refiere a un elemento composite que puede obtenerse según un procedimiento tal como se ha descrito previamente.

Las combinaciones de las formas preferidas de realización no salen del contexto de la presente invención. Esto se aplica principalmente en referencia a las formas preferiblemente caracterizadas de realización de los componentes individuales A) a E) de la presente invención y con respecto a la combinación de componentes preferidos A) a E) con formas preferidas de realización del procedimiento de aplicación.

10 A continuación, se exponen formas ejemplares de realización de la presente invención, en cuyo caso estas no restringen la presente invención. La presente invención también comprende principalmente aquellas formas de realización que resultan de las referencias indicadas a continuación y las combinaciones con estas.

1. Procedimiento para la preparación de elementos composite que comprende al menos una capa de espuma rígida a) y al menos una capa exterior b), al menos que comprende los pasos de

15 (i) Suministrar un material fluido de partida a\*)

(ii) Aplicar el material fluido de partida a\*) sobre la capa exterior b) por medio de un dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente mientras que la capa exterior b) se mueve continuamente,

en cuyo caso el material de partida a\*) comprende los siguientes componentes:

A) al menos un poliisocianato,

20 B) al menos un polioliol,

C) al menos un propelente,

D) composición catalizadora que comprende

- al menos un compuesto D1), seleccionado del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina;

25 - al menos un compuesto que cataliza la formación de poliuretano D2), que se diferencia del compuesto D1) y contiene al menos un grupo amino, y

E) opcionalmente adyuvantes y aditivos,

En cuyo caso el componente B) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles.

30 2. Procedimiento según la forma de realización 1, en el cual la proporción en peso del compuesto D2) al compuesto D1) es mayor que 8.

3. Procedimiento según la forma de realización 1 o 2, en el cual el catalizador D1) se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 2,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).

4. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 3, en el cual el compuesto D2) se emplea en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).

35 5. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 4, en el cual el carboxilato se selecciona del grupo compuesto por formiato, octoato y acetato.

6. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 5, en el cual la composición catalizadora contienen al menos un carboxilato de potasio y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina.

40 7. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 6, en el cual el compuesto D2) se selecciona del grupo compuesto por amidinas, aminas terciarias y alcanolaminas.

8. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 7, en el cual como componente B) se emplea una mezcla de

b1) 35 a 75 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un número de hidroxilo de 400 a 550 mg de KOH/g,

## ES 2 659 751 T3

- b2) 2 a 30 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 3,5 a 4,5 y un número de hidroxilo de 450 a 900 mg de KOH/g,
- b3) 15 a 35 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes con funcionalidades de 1,5 a 3 y un número de hidroxilo de 150 a 450 mg de KOH/g.
- 5 9. Procedimiento según la forma de realización 8, en el cual el o los poliéter-alcoholes b3) presenta funcionalidades de 2 a 3 y un número de hidroxilo de 220 a 430 mg de KOH/g.
10. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 10, en el cual el componente A) y el componente B) a E) se emplean de manera tal que el índice de isocianato es menor que 180.
- 10 11. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 10, en el cual el agente propelente se selecciona del grupo compuesto por n-pentano, iso-pentano y agua.
12. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 11, en el cual el dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente se compone de al menos un tubo c) ubicado fijamente, provisto con aberturas f), instalado en paralelo a la capa exterior b) y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior b).
- 15 13. Procedimiento según una de las formas de realización 1 a 12, en el cual la viscosidad del material líquido de partida para la espuma rígida a\*) a 25 °C se encuentra en el intervalo de 100 mPa\*s a 3500 mPa\*s.
14. Elemento composite, que puede obtenerse según un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 13.
15. Procedimiento para la preparación de elementos composite que comprende al menos una capa de espuma rígida a) y al menos una capa exterior b), que comprende al menos los pasos de
- 20 (i) Suministrar un material fluido de partida a\*)
- (ii) Aplicar el material fluido de partida a\*) sobre la capa exterior b) por medio de un dispositivo de aplicación ubicado fijamente c) mientras que la capa exterior b) se mueve continuamente,
- en cuyo caso el material de partida a\*) comprende los siguientes componentes:
- A) al menos un poliisocianato,
- 25 B) al menos un polioliol,
- C) al menos un propelente,
- D) Composición catalizadora que comprende
- al menos un compuesto D1), seleccionado del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina;
- 30 - al menos un compuesto que cataliza la formación de poliuretano D2), que se diferencia del compuesto D1) y contiene al menos un grupo amino, y
- E) opcionalmente adyuvantes y aditivos,
- en cuyo caso el componente B) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles,
- en cuyo caso el componente A) y el componente B) a E) se emplean de manera tal que el índice de isocianato es menor que 180.
- 35 16. Procedimiento según la forma de realización 15, en el cual la proporción en peso del compuesto D2) al compuesto D1) es mayor que 8.
17. Procedimiento según la forma de realización 15 o 16, en el cual el catalizador D1) se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 2,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
- 40 18. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 17, en el cual el compuesto D2) se emplea en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
19. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 18, en el cual el carboxilato se selecciona del grupo compuesto por formiato, octoato y acetato.

## ES 2 659 751 T3

20. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 19, en el cual la composición catalizadora contiene al menos un carboxilato de potasio y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina.
21. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 20, en el cual el compuesto D2) se selecciona del grupo compuesto por amidinas, aminas terciarias y alcanolaminas.
- 5 22. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 21, en el cual como componente B) se emplea una mezcla de
- b1) 35 a 75 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un número de hidroxilo de 400 a 550 mg de KOH/g,
- 10 b2) 2 a 30 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 3,5 a 4,5 y un número de hidroxilo de 450 a 900 mg de KOH/g,
- b3) 15 a 35 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes con funcionalidades de 1,5 a 3 y un número de hidroxilo de 150 a 450 mg de KOH/g.
23. Procedimiento según la forma de realización 22, en el cual el o los poliéter-alcoholes b3) presenta funcionalidades de 2 a 3 y un número de hidroxilo de 220 a 430 mg de KOH/g.
- 15 24. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 23, en el cual el agente propelente se selecciona del grupo compuesto por n-pentano, iso-pentano y agua.
25. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 24, en el cual el dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente se compone de al menos un tubo c) ubicado fijamente, provisto con aberturas f), instalado en paralelo a la capa exterior b) y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior b).
- 20 26. Procedimiento según una de las formas de realización 15 a 25, en el cual la viscosidad del material líquido de partida para la espuma rígida a\*) a 25 °C se encuentra en el intervalo de 100 mPa\*s a 3500 mPa\*s.
27. Elemento composite, que puede obtenerse según un procedimiento según una de las formas de realización 15 a 26.
- 25 28. Procedimiento para la preparación de elementos composite que comprende al menos una capa de espuma rígida a) y al menos una capa exterior b), al menos que comprende los pasos de
- (i) Suministrar un material fluido de partida a\*)
- (ii) Aplicar el material fluido de partida a\*) sobre la capa exterior b) por medio de un dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente mientras que la capa exterior b) se mueve continuamente,
- en cuyo caso el material de partida a\*) comprende los siguientes componentes:
- 30 A) al menos un poliisocianato,
- B) al menos un polioliol,
- C) al menos un propelente,
- D) composición catalizadora que comprende
- 35 - al menos un compuesto D1), seleccionado del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina;
- al menos un compuesto que cataliza la formación de poliuretano D2), que se diferencia del compuesto D1), contiene al menos un grupo amino, y
- E) opcionalmente adyuvantes y aditivos,
- en cuyo caso el componente B) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles.
- 40 En cuyo caso la proporción en peso del compuesto D2) al compuesto D1) es mayor que 8.
29. Procedimiento según la forma de realización 28, en el cual el catalizador D1) se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 2,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).

30. Procedimiento según una de las formas de realización 28 o 29, en el cual el compuesto D2) se emplea en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
31. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 30, en el cual el carboxilato se selecciona del grupo compuesto por formiato, octoato y acetato.
- 5 32. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 31, en el cual la composición catalizadora contiene al menos un carboxilato de potasio y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina.
33. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 32, en el cual el compuesto D2) se selecciona del grupo compuesto por amidinas, aminas terciarias y alcanolaminas.
- 10 34. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 33, en el cual como componente B) se emplea una mezcla de
- b1) 35 a 75 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un número de hidroxilo de 400 a 550 mg de KOH/g,
- b2) 2 a 30 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 3,5 a 4,5 y un número de hidroxilo de 450 a 900 mg de KOH/g,
- 15 b3) 15 a 35 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes con funcionalidades de 1,5 a 3 y un número de hidroxilo de 150 a 450 mg de KOH/g.
35. Procedimiento según la forma de realización 34, en el cual el o los poliéter-alcoholes b3) presentan funcionalidades de 2 a 3 y un número de hidroxilo de 220 a 430 mg de KOH/g.
- 20 36. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 35, en el cual el componente A) y el componente B) a E) se emplean de manera tal que el índice de isocianato sea menor que 180.
37. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 36, en el cual el agente propelente se selecciona del grupo compuesto por n-pentano, iso-pentano y agua.
38. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 37, en el cual el dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente se compone de al menos un tubo c) ubicado fijamente, provisto con aberturas f), instalado en paralelo a la capa exterior b) y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior b).
- 25 39. Procedimiento según una de las formas de realización 28 a 38, en el cual la viscosidad del material líquido de partida para la espuma rígida a\*) a 25 °C se encuentra en el intervalo de 100 mPa\*s a 3500 mPa\*s.
40. Elemento composite, que puede obtenerse según un procedimiento según una de las formas de realización 28 a 39.
- 30 La invención debe ilustrarse más detalladamente en los ejemplos siguientes.

## Ejemplos

### 1. Ejemplo comparativo 1

Los isocianatos y los compuestos que son reactivos con isocianato fueron espumados conjuntamente con los propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos a una proporción de mezcla constante del componente polioli a isocianato de 100 : 150.

35

#### 1.1 Componente polioli:

56,7 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 490 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sacarosa y glicerina en calidad de iniciador,

8,3 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 770 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y etilendiamina en calidad de iniciador,

40

20 partes en peso de aceite de ricino

12 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

2 partes en peso de Tegostab® B8462 de la compañía Goldschmidt,



1,0 partes en peso de agua

1.2 Aditivos:

0,2 partes en peso de acetato de potasio en etilenglicol solución al 47% (es decir 0,1 partes en peso del carboxilato catalíticamente activo)

5 7,5 partes en peso de n-pentano

3,8 partes en peso de dimetilciclohexilamina para ajustar los tiempos de fraguado

ca. 1,2 partes en peso Wasser zum Einstellen der Schaumdichte

1.3 Componente de isocianato:

10 150 partes en peso de Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo polimérico (PMDI), con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa\*s a 25 °C de BASF SE)

1.4 Realización del experimento

15 Se prepararon elementos sándwich de 50 mm de grosor con película de aluminio de 0,05 mm de grosor como capas exteriores según el procedimiento de banda doble. Como dispositivo de aplicación fueron usados dos tubos dispuestos uno al lado de otro, ubicados fijamente, con una longitud respectiva de 560 mm, que fueron instalados en paralelo a la capa exterior a una distancia de 90 mm y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior y estaban provistos respectivamente con 14 aberturas. El suministro del material fluido de partida se efectuó en el centro de los tubos y la longitud de las aberturas de los tubos disminuía desde el centro de los tubos hacia sus extremos. La cantidad total de aplicación de la mezcla de reacción fue de  $13,2 \pm 0,5$  kg/min. La densidad de la espuma aquí, a un contenido constante de n-pentano de 7,5 partes en peso, fue ajustada a  $36 \pm 1$  g/L variando el contenido de agua. El tiempo de fraguado fue ajustado además a  $26 \pm 1$  s variando la fracción de la dimetilciclohexilamina.

20

## 2. Ejemplo 1

Los isocianatos, así como los componentes que son reactivos con isocianato, fueron espumados conjuntamente con los agentes propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos a una proporción constante de mezcla del componente polioli al isocianato de 100 : 250.

25 2.1 Componente de polioli:

56,7 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 490 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sacarosa y glicerina en calidad de iniciador,

8,3 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 770 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y etilendiamina en calidad de iniciador,

30 20 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 400 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y glicerina en calidad de iniciador,

12 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

2 partes en peso de Tegostab® B8462 de la compañía Goldschmidt,

1,0 partes en peso de agua

35 2.2 Aditivos:

0,6 partes en peso de acetato de potasio en etilenglicol, solución al 47% (es decir 0,3 partes en peso del carboxilato catalíticamente activo)

11 partes en peso de n-pentano

4,8 partes en peso de dimetilciclohexilamina para ajustar los tiempos de fraguado

40 aproximadamente 1,6 partes en peso de agua para ajustar la densidad de la espuma

2.3 Componente de isocianato

250 partes en peso de Lupranat® M50 (diisocianato de metilen-difenilo polimérico (PMDI), con una viscosidad aproximadamente de 500 mPa\*s a 25 °C de BASF SE)

## 2.4 Realización del experimento

5 Se prepararon elementos sándwich de 50 mm de grosor con película de aluminio de 0,05 mm de grosor como capas exteriores según el procedimiento de banda doble. Como dispositivo de aplicación fueron usados dos tubos dispuestos uno al lado de otro, ubicados fijamente, con una longitud respectiva de 560 mm, que fueron instalados en paralelo a la capa exterior a una distancia de 90 mm y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior y estaban provistos respectivamente con 14 aberturas. El suministro del material fluido de partida se efectuó en el centro de los tubos y la longitud de las aberturas de los tubos disminuía desde el centro de los tubos hacia sus extremos. La cantidad total de aplicación de la mezcla de reacción fue de  $13,2 \pm 0,5$  kg/min. La densidad de la espuma aquí, a un contenido constante de n-pentano de 11 partes en peso, fue ajustada variando el contenido de agua a  $36 \pm 1$  g/L. El tiempo de fraguado fue ajustado además a  $26 \pm 1$  s variando la fracción de la dimetilciclohexilamina.

## 3. Ejemplo comparativo 2

15 Los isocianatos así como los componentes que son reactivos con el isocianato fueron espumados conjuntamente con los propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos a una proporción constante de mezcla del componente de polioli al isocianato de 100 : 250.

### 3.1 Componente de polioli:

56,7 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 490 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sacarosa y glicerina en calidad de iniciador,

20 8,3 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 770 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y etilendiamina en calidad de iniciador,

20 partes en peso de un poliéter-alcohol con un número de hidroxilo de 400 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y glicerina en calidad de iniciador,

12 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

25 2 partes en peso de Tegostab® B8462 de la compañía Goldschmidt,

1,0 parte en peso de agua

### 3.2 Aditivos:

0,6 partes en peso de acetato de potasio en etilenglicol, solución al 47% (es decir 0,3 partes en peso del carboxilato catalíticamente activo)

30 11 partes en peso de n-pentano

4,8 partes en peso de dimetilciclohexilamina para ajustar los tiempos de fraguado

ca. 1,6 partes en peso de agua para ajustar la densidad de la espuma

### 3.3 Componente de isocianato:

35 250 partes en peso de Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo polimérico (PMDI), con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa\*s a 25 °C de BASF SE)

## 3.4 Realización del experimento

40 Se prepararon elementos sándwich de 50 mm de grosor con película de aluminio de 0,05 mm de grosor como capas exteriores según el procedimiento de banda doble. La densidad aparente de la espuma aquí, a un contenido constante de n-pentano de 11 partes en peso, fue ajustada, variando el contenido de agua, a  $36 \pm 1$  g/L. El tiempo de fraguado fue ajustado además a  $26 \pm 1$  s variando la fracción de la dimetilciclohexilamina.

45 Como dispositivo de aplicación fue usado un tubo (rastrillo de distribución) con una longitud de 25 mm y con un diámetro interno de 10 mm, el cual estaba instalado en paralelo a la capa exterior y en dirección de recorrido de la banda y estaba provisto con 41 aberturas que tenían un diámetro de 1,2 mm. La longitud y el diámetro de las aberturas fueron constantes por toda la longitud del tubo. La distancia de la primera abertura a última abertura era de 20 cm. El suministro de la mezcla fluida de reacción se efectuó en un extremo del tubo. La cantidad introducida fue de  $13,2 \pm$

0,5 kg/min. El rastrillo de distribución oscilaba durante la aplicación de la mezcla líquida de reacción sobre el ancho del elemento del elemento sándwich que se estaba preparando.

4. Resultados

5 La frecuencia de defectos superficiales en el lado superior de producción fue determinada cuantitativamente por medio de un método óptico. Para esto, a una distancia de un milímetro hacia la capa exterior superior (lado superior de producción) se colocó un plano en una muestra de espuma y se separó el material que sobresalía.

10 En la evaluación cuantitativa de la superficie fue iluminada la superficie de la espuma desde la derecha y después desde la izquierda y fotografiada respectivamente. Las imágenes fueron superpuestas y analizadas con un software de análisis de imagen. Los defectos en la superficie aparecen en este caso como áreas negras. El porcentaje de áreas negras en toda la superficie es una medida de la frecuencia de los defectos superficiales de la espuma.

Además, se efectuó una evaluación cualitativa de la calidad de la superficie de las espumas, en cuyo caso se retiró la capa exterior de una muestra de espuma con tamaño de 1mx2m y la superficie fue evaluada visualmente y clasificada.

Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2
Superficie del lado superior de producción, cualitativamente		Mal/ susceptible de mejora	Muy bien	Mal/susceptible de mejora
Superficie del lado de producción, cuantitativamente	%	4,7	0,9	3,8
Dispositivo de aplicación en pie		Si	Si	No
Acetato de potasio	Partes en peso	0,235	0,282	0,282
Proporción de mezcla 100:		150	250	250

15 Los resultados en la tabla 1 muestran que la frecuencia de formación de defectos superficie viales en el lado superior de producción en el área adyacente a la capa exterior metálica ha sido reducida ostensiblemente en el ejemplo de acuerdo con la invención. No obstante, en una realización del experimento del ejemplo 1 por lo demás idéntica, al usar un dispositivo de aplicación que no está de pie, se empeora significativamente la superficie.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de elementos composite que comprende al menos una capa de espuma rígida a) y al menos una capa exterior b), que comprende al menos los pasos
- (i) Suministrar un material fluido de partida a\*)
- 5 (ii) Aplicar el material fluido de partida a\*) sobre la capa exterior b) por medio de un dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente mientras que la capa exterior b) se mueve continuamente,
- en cuyo caso el material de partida a\*) comprende los siguientes componentes:
- A) al menos un poliisocianato,
- B) al menos un polioliol,
- 10 C) al menos un propelente,
- D) composición catalizadora que comprende
- al menos un compuesto D1), seleccionado del grupo compuesto por carboxilatos de metal y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina;
- 15 - al menos un compuesto que cataliza la formación de poliuretano D2), que se diferencia del compuesto D1) y contiene al menos un grupo amino, y
- E) opcionalmente adyuvantes y aditivos,
- caracterizado porque el componente B) se selecciona de polieteroles y el material de partida a\*) es libre de poliesteroles.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la proporción en peso del compuesto D2) al compuesto D1) es mayor que 8.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el cual el catalizador D1) se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 2,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el compuesto D2) se emplea en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente B).
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el carboxilato se selecciona del grupo que se compone de formiato, etil-hexanoato y acetato.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la composición catalizadora contienen al menos un carboxilato de potasio y N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el compuesto D2) se selecciona del grupo que se compone de amidinas, aminas terciarias y alcanolaminas.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual como componente B) se emplea una mezcla de
- b1) 35 a 75 partes en peso de uno o de varios poliéter-alcoholes de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un número de hidroxilo de 400 a 550 mg de KOH/g,
- 35 b2) 2 a 30 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 3,5 a 4,5 y un número de hidroxilo de 450 a 900 mg de KOH/g,
- b3) 15 a 35 partes en peso de uno o varios poliéter-alcoholes con funcionalidades de 1,5 a 3 y un número de hidroxilo de 150 a 450 mg de KOH/g.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el o los poliéter-alcoholes b3) presentan funcionalidades de 2 a 3 y un número de hidroxilo de 220 a 430 mg de KOH/g.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el componente A) y el componente B) a E) se emplean de manera tal que el índice de isocianato sea menor que 180.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el agente propelente se selecciona del grupo que se compone de n-pentano, iso-pentano y agua.

5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 bis11, en el cual el dispositivo de aplicación c) ubicado fijamente se compone de al menos un tubo c) ubicado fijamente, provisto con aberturas f), instalado en paralelo a la capa exterior b) y en ángulo recto a la dirección de movimiento de la capa exterior b).

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual la viscosidad del material líquido de partida para la espuma rígida a\*) a 25 °C se encuentra en el intervalo de 100 mPa\*s a 3500 mPa\*s.

14. Elemento composite que puede obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.