

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 840**

51 Int. Cl.:

C08J 9/36 (2006.01)

B23B 5/18 (2006.01)

B23B 27/06 (2006.01)

B23B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2020** **PCT/EP2020/076000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2021** **WO21053081**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2020** **E 20796695 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023** **EP 4031609**

54 Título: **Potenciación de las propiedades a largo plazo de las espumas de poliuretano rígidas de celda cerrada**

30 Prioridad:

19.09.2019 EP 19198304

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2024

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Str. 38
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

LEHENMEIER, MAXIMILIAN;
WAGNER, HENDRIK;
KLENZ, RAINER y
HOELSCHER, HEIKE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 964 840 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

Potenciación de las propiedades a largo plazo de las espumas de poliuretano rígidas de celda cerrada

5 La presente invención se refiere al uso de tereftalato de polibutileno como barrera de difusión de gas para espumas de poliuretano rígidas de celda cerrada, a un elemento de aislamiento térmico que comprende una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada que se cubre al menos parcialmente por una capa de tereftalato de polibutileno y a artículos y dispositivos que comprenden esta estructura de aislamiento térmico como refrigeradores, paneles de aislamiento, aislamientos de tubos, calentador de agua y cajas de transporte aisladas térmicamente.

10 Las espumas de poliuretano rígidas de celda cerrada (espumas de PU) se preparan usualmente por la adición de agentes de soplado químicos y/o físicos a una mezcla de reacción compuesta por un componente de polioliol y un componente de isocianato. Los agentes de soplado o los productos de reacción gaseosos están atrapados en las celdas cerradas de la espuma de PU. Se eligen tal que tengan una conductividad térmica más baja que los componentes principales del aire.

15 Por ejemplo, en una espuma de PU rígida de celda cerrada preparada con agua como producto químico y ciclopentano como agente de soplado físico, los componentes principales presentes en las celdas cerradas son CO₂ y ciclopentano. Estos compuestos tienen conductividades térmicas más bajas que el nitrógeno y el oxígeno y su presencia en las celdas cerradas mejora las propiedades de aislamiento térmico de la espuma de PU. Desafortunadamente, estos gases de aislamiento y en particular el CO₂ tienden a difundirse fuera de la espuma de PU, así como el oxígeno y el nitrógeno del

20 aire circundante tienden a difundirse en la espuma de PU, el intercambio de los gases da por resultado un incremento de la conductividad térmica de la espuma de PU.

Otro problema surge de la posible degradación química de los materiales plásticos como HIPS (poliestireno modificado de alto impacto) utilizados para la fabricación de ciertas partes de las aplicaciones aisladas como el revestimiento interior de refrigeradores, si se utilizan compuestos como hidrofluoroclorocarburos, hidrofluorocarburos o hidrocarburos como

25 agentes de soplado en el proceso de espumación y se difunden fuera de la espuma aislante en el material plástico. Especialmente la difusión de ciertos hidrofluoroclorocarburos en el revestimiento de plástico interno conduce a la fragilidad y la formación de grietas.

30 Además, en caso de que la espuma aislante sea sensible al agua, la difusión de agua en la espuma aislante también puede deteriorar las capacidades aislantes de la espuma.

Estos efectos de envejecimiento ya son conocidos, y en la técnica anterior se describen varias medidas para reducir estos efectos, por ejemplo, para refrigeradores y tubos aislados.

35 US 5,118,174 se refiere a una construcción de revestimiento para un gabinete de aparato de refrigeración que comprende una pared exterior usualmente hecha de metal, un revestimiento interno del gabinete que usualmente se hace de plásticos como HIPS o ABS (copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno), una espuma aislante y un laminado proporcionado entre la espuma aislante y el revestimiento de plástico interno. El laminado contiene una capa de película de barrera para impedir que los agentes de soplado de hidroclorofluorocarburo contenidos dentro de la espuma aislante se difundan en el revestimiento de plástico interno. La capa de difusión se puede hacer de diferentes polímeros como EVOH (copolímero de etileno y alcohol vinílico), Saran (cloruro de polivinilideno), Nylon (poliamida), y PET (tereftalato de polietileno).

40

45 DE 102007011138 B4 divulga un refrigerador que comprende una espuma de aislamiento térmico al menos una capa que impide la difusión de gas o agua desde o hacia la espuma aislante. La capa inhibidora de difusión de gases se puede hacer de EVOH, la barrera contra el agua se puede hacer de polietileno o poliamida.

50 DE 10 2009027074 B4 describe un refrigerador con una pared externa que comprende una espuma de aislamiento térmico, una capa de soporte de plástico y una capa de barrera de difusión de gas ubicada entre la espuma y la capa de plástico para inhibir la difusión de vapor del aire circundante en la espuma y la difusión de gases fuera de la espuma. La capa de barrera de difusión de gas puede ser una capa de aluminio. WO 2019/007829 divulga el uso de una mezcla de resina modificada con polietilentereftalato glicol y material basado en poliestireno para fabricar el revestimiento de plástico interno de un refrigerador que tiene resistencia mejorada contra la degradación química provocada por la difusión de agentes de soplado como ciclopentano de la espuma de poliuretano aislante en el revestimiento de plástico interno.

55 US 2016/0363251 describe un tubo de doble pared que incluye una espuma aislante y una capa de barrera de permeación de gas hecha de tereftalato de polietileno para inhibir el intercambio de gas entre la espuma aislante y el entorno externo del tubo.

60 US 2009/113925 describe un refrigerador en donde se usa espuma de poliuretano en combinación con poliestireno de alto impacto que tiene una capa protectora hecha de poliestireno de alto impacto y poliestireno-polietileno.

Sin embargo, aún existe la necesidad de mejoras adicionales de las propiedades a largo plazo de las espumas aislantes, en particular de las espumas de poliuretano, que preferentemente deben ser fáciles de implementar.

65 Además, los artículos aislados deben soportar bajas temperaturas que, por ejemplo, se pueden presentar durante el

transporte de las mercancías al vendedor o cliente en invierno o en regiones de condiciones de temperatura duras. Al mismo tiempo, los artículos aislados ofrecen un buen rendimiento a temperaturas elevadas, lo que se puede presentar, por ejemplo, durante el transporte de las respectivas mercancías en verano o en regiones de condiciones de temperatura caliente. Además, estas propiedades se solicitan en particular para aplicaciones de medios calientes, tal como aplicaciones de tuberías o calentadores de agua.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar elementos de aislamiento térmico con propiedades mejoradas a largo plazo, buena estabilidad tanto de manera química como mecánicamente y producción simple.

Por consiguiente, este objeto se logra por un elemento de aislamiento térmico que comprende una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada que se cubre por lo menos parcialmente por un sistema de capas que comprende por lo menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno. Sorprendentemente, el uso de tereftalato de polibutileno (PBT) en una capa que circunda la espuma de poliuretano conduce a una estabilidad mejorada a largo plazo de las capacidades de aislamiento del elemento de aislamiento térmico y propiedades mejoradas después de la exposición a bajas temperaturas. Dependiendo de la aplicación específica, el PBT se puede usar como una capa de barrera de difusión de gas además de los elementos estructurales existentes de la respectiva aplicación, pero también es posible usar PBT en elementos estructurales de la aplicación específica en lugar de los materiales utilizados hasta ahora, por ejemplo, usar PBT en lugar de HIPS como material para el revestimiento interno de un refrigerador o en lugar de PET como material para la pared externa de un tubo de doble pared aislada.

Además, este objeto se logra por un dispositivo de enfriamiento, tal como un refrigerador; un sistema de almacenamiento de calor; un calentador de agua; un sistema de batería; un panel o tablero de aislamiento para edificios, camiones y remolques, marcos de ventanas, puertas, o puertas de garaje; un tubo aislado; un sistema de transporte móvil; o una caja de transporte aislada que comprende este elemento de aislamiento térmico, así como por un proceso para producir estos elementos. Este objeto también se logra por el uso de tereftalato de polibutileno como barrera de difusión de gas para espumas de poliuretano rígidas de celda cerrada.

Los elementos de aislamiento térmico de la invención que comprenden una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada que está cubierta al menos parcialmente por un sistema de capas que comprende al menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno muestran conductividades térmicas sorprendentemente más bajas después del almacenamiento, es decir, mejor estabilidad a largo plazo que los elementos de aislamiento térmico en donde la capa de PBT se reemplaza por materiales de refrentado convencionales como HIPS o incluso materiales más avanzados, tal como una capa de PET. Estos elementos y los artículos que los comprenden también muestran una resistencia mejorada a la exposición a baja temperatura y al menos las mismas propiedades a temperaturas elevadas. Además, estos elementos ofrecen una resistencia mecánica mejorada a los gases celulares como parte de las espumas, como hidrofluoroclorocarburos, hidrofluorocarburos e hidrocarburos y tienden a no conducir a la fragilización.

En lo siguiente, la invención se describe en detalle.

El elemento de aislamiento térmico comprende al menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno, que cubre la espuma aislante al menos parcialmente. La composición de tereftalato de polibutileno también se conoce en lo sucesivo como composición de PBT. Esta composición de PBT puede estar hecha de tereftalato de polibutileno o por una mezcla de tereftalato de polibutileno y uno o más polímeros adicionales, en donde la fase que contiene tereftalato de polibutileno forma la fase continua. El PBT y la composición que contiene PBT pueden contener aditivos y agentes de relleno de polímeros habituales como retardantes de flama, estabilizadores, plastificantes, agentes de nucleación, fibras de vidrio y/o agentes de relleno minerales, siempre que PBT sea el polímero de matriz que forme la matriz continua de la composición de PBT. En esta matriz, se incluyen los otros ingredientes, por ejemplo, en el caso de polímeros o agentes de relleno inmiscibles en forma finamente dispersa.

Preferentemente, la composición de tereftalato de polibutileno comprende al menos 30 % en peso de tereftalato de polibutileno, con base en el peso total de la composición de tereftalato de polibutileno, más preferentemente al menos 50 % en peso, incluso más preferentemente al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 65 % en peso y en particular preferentemente al menos 75 % en peso de tereftalato de polibutileno, con base en el peso total de la composición de PBT.

El PBT preferido a usar tiene un número de viscosidad en el intervalo de 80 a 200 mL/g, preferentemente de 90 a 190 mL/g, medido en una solución al 0,5 % en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (relación en peso 1 : 1) a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 1628 válida en 2012.

El PBT tiene preferentemente un contenido de grupos carboxi terminales de hasta 100 meq/kg de poliéster, preferentemente hasta 40 meq/kg de poliéster y en particular hasta 30 meq/kg de poliéster. Los poliésteres de este tipo se pueden producir, a manera de ejemplo, por el proceso de DE-A 44 01 055. El contenido de grupos carboxi terminales usualmente se determina por métodos de titulación (por ejemplo, potenciometría).

Los PBT particularmente preferidos se producen con catalizadores de Ti. El contenido de Ti residual de estos después del proceso de polimerización es preferentemente menor que 250 ppm, más preferentemente menor que 200 ppm,

particularmente menor que 150 ppm.

La composición de tereftalato de polibutileno puede comprender al menos un polímero adicional. El polímero adicional se puede seleccionar de polímeros termoplásticos. Preferentemente, la composición de PBT comprende al menos un polímero adicional seleccionado de polímeros termoplásticos que tienen un punto de fusión más bajo (o Tg en el caso de polímeros amorfos) que PBT. El tereftalato de polibutileno es una ingeniería termoplástica que tiene un punto de fusión de 222 a 225 °C, habitualmente 223 °C. Al adicionar un polímero termoplástico de menor punto de fusión a la composición de PBT, se puede ampliar la ventana de temperatura en la que se puede realizar el termoformado de PBT. Esto tiene la ventaja de que la composición de PBT se puede procesar fácilmente por termoformado como los polímeros/mezclas de polímeros utilizados hasta ahora en dispositivos de aislamiento térmico tal como HIPS y PET. Se pueden emplear todos los polímeros termoplásticos que tienen un punto de fusión más bajo (o Tg en el caso de polímeros amorfos) que PBT. Sin embargo, se prefiere que el polímero termoplástico se pueda dispersar fácilmente en la matriz de PBT y permanezca disperso en la matriz de PBT sin mostrar separación de fases a gran escala durante el proceso de termoformado. Por lo tanto, se prefieren polímeros termoplásticos que son químicamente similares a PBT.

Preferentemente, el al menos un polímero termoplástico adicional tiene un punto de fusión por debajo de 220 °C, más preferentemente por debajo de 200 °C, incluso más preferentemente por debajo de 180 °C y más preferentemente por debajo de 160 °C. El punto de fusión se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de calentamiento de 20 °C/min, de acuerdo con la norma ISO 11357-1/-3 válida en 2019.

El por lo menos un polímero adicional se selecciona preferentemente del grupo de polímeros termoplásticos que consta de poliésteres con base en ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y en compuestos dihidroxi alifáticos; elastómeros termoplásticos; copolímeros de éster acrílico, estireno y acrilonitrilo; ácido poliláctico; polipropileno; polietileno, y mezclas de los mismos. Más preferentemente, la composición de tereftalato de polibutileno comprende al menos un polímero adicional seleccionado de poliéster con base en ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y en compuestos dihidroxi alifáticos.

La cantidad del polímero termoplástico es preferentemente de 5 a 40 % en peso, más preferentemente de 10 a 30 % en peso, más preferentemente de 15 a 25 % en peso, con base en la cantidad total de composición de tereftalato de polibutileno, que es 100 % en peso.

Las composiciones de tereftalato de polibutileno preferidas comprenden

- a) 50 a 95 % en peso de tereftalato de polibutileno como componente A,
- b) 5 a 50 % en peso de al menos un polímero adicional como componente B,
- c) 0 a 30 % en peso de agente de relleno mineral como componente C, y
- d) 0 a 20 % en peso de aditivos adicionales como componente D,

con base en el peso total de la composición de tereftalato de polibutileno

Otros ingredientes de las composiciones de PBT pueden ser agentes de relleno minerales y otros aditivos.

Si está presente un agente de relleno mineral, preferentemente está presente de 5 a 30 % en peso. El límite superior del componente A se reduce entonces al 90 % en peso, tal que la suma del % en peso no exceda el 100 % en peso. Si está presente un agente de relleno mineral, la cantidad es más preferentemente de 7 a 15 % en peso, más preferentemente de 8 a 12 % en peso, por ejemplo, aproximadamente 10 % en peso, el límite superior del componente A se reduce en consecuencia.

El componente B se emplea preferentemente en una cantidad de 10 a 30 % en peso, más preferentemente de 15 a 25 % en peso.

La cantidad de aditivos adicionales es de 0 a 20 % en peso, más preferentemente de 0 a 10 % en peso, más preferentemente de 0 a 5 % en peso.

En consecuencia, la cantidad de componente A es preferentemente de 50 a 83 % en peso, más preferentemente de 50 a 77 % en peso.

Si están presentes aditivos adicionales, su cantidad mínima es preferentemente 0,1 % en peso, más preferentemente 0,3 % en peso. El límite superior del componente A se reduce en este caso en 0,1 % en peso o preferentemente 0,3 % en peso, tal que el total de los componentes A a D sea 100 % en peso.

Al adicionar agentes de relleno minerales, se puede lograr una reproducción exacta del detalle de superficie.

En principio, cualquiera de los poliésteres basados en ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y en compuestos dihidroxi alifáticos, conocidos como poliésteres semiaromáticos, se pueden utilizar como componente B para la preparación de las composiciones de PBT. Las mezclas de dos o más de estos poliésteres también son, por supuesto,

adecuadas como componente B.

De acuerdo con la invención, el término "poliésteres semiaromáticos" también se propone que incluya derivados de poliéster, tal como polieterésteres, poliesteramidas o polieteresteramidas. Entre los poliésteres semiaromáticos adecuados están los poliésteres lineales no extendidos en cadena (WO 92/09654). Se da preferencia a poliésteres semiaromáticos de cadena extendida y/o ramificados. Estas últimas se divulgan en las especificaciones de WO 96/15173-15176, WO 21689-21692, WO 25446, WO 25448, WO 98/12242, incorporadas expresamente en la presente a manera de referencia. Las mezclas de diferentes poliésteres semiaromáticos también se pueden utilizar. En particular, se pretende que el término poliésteres semiaromáticos signifique productos como ecoflex^{MR} (BASF SE) y Eastar^{MR} Bio (Novamont).

Se proporciona información detallada sobre las composiciones de PBT que contienen al menos un polímero termoplástico adicional que, en particular, es adecuado para usarse en la presente invención en la solicitud de patente europea aún no publicada con número de solicitud 19168782.1, que se incorpora expresamente en la presente a manera de referencia.

El espesor de la capa de tereftalato de polibutileno comprendida en el sistema de capas puede variar ampliamente y depende de si la capa de tereftalato de polibutileno se usa sólo o principalmente como capa de barrera de difusión de gases o si también debe cumplir propósitos adicionales como impartir estabilidad mecánica o química. La capa de tereftalato de polibutileno tiene usualmente un espesor de 0,005 a 500 mm, preferentemente de 0,006 a 100 mm, más preferentemente de 0,007 a 50 mm, incluso más preferentemente de 0,008 a 25 mm y en particular preferentemente de 0,01 a 5 mm.

El sistema de capas puede constar de una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno o el sistema de capas puede comprender una, dos o más capas además de la al menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno. El sistema de capas también puede comprender dos capas formadas por una composición de tereftalato de polibutileno separada por una tercera capa diferente de las dos capas formadas por una composición de tereftalato de polibutileno.

De acuerdo con una realización, el sistema de capas comprende al menos una segunda capa seleccionada de capas de metal, capas de papel, capas de papel recubiertas y capas de polímero. La capa de polímero se puede elegir de HIPS, ABS, poliolefinas como PE (polietileno) y/o PP (polipropileno), poliésteres como PLA (ácido poliláctico) y PBAT (tereftalato de polibutilenadipato), y poliamidas como PA 6 y PA 66. Estos polímeros, por supuesto, pueden contener aditivos adicionales utilizados usualmente para polímeros como plastificantes, retardantes de flama, estabilizadores, etc. Se puede adicionar una segunda capa, por ejemplo, con propósitos decorativos, para potenciar la estabilidad química y/o mecánica o para permitir el uso de materiales rentables además de cantidades más pequeñas de PBT. La presencia de una segunda capa es particularmente útil en caso de que la capa de tereftalato de polibutileno se use principalmente o sólo como barrera de difusión de gases. Sin embargo, también se podría introducir una segunda capa para incrementar además las propiedades de barrera, por ejemplo, para reducir la difusión de vapor.

De acuerdo con una realización, el sistema de capas comprende al menos una segunda capa de polímero. Preferentemente, el sistema de capas que comprende por lo menos una segunda capa de polímero se prepara por coextrusión de la capa de tereftalato de polibutileno y la por lo menos una segunda capa de polímero. El polímero para la segunda capa de polímero se puede seleccionar de polímeros conocidos por procesarse por termoformado, por ejemplo, poliolefinas como PE y/o PP, poliésteres como PLA y PBAT, HIPS, ABS, EVOH y poliamidas como PA 6 y PA 66.

El sistema de capas que comprende al menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno puede unirse de manera directa o indirectamente a la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada. En caso de que el sistema de capas no se una directamente a la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada, puede haber una o más capas adicionales proporcionadas entre la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada y el sistema de capas, por ejemplo, una capa adhesiva, una capa promotora de adhesivo, un panel de aislamiento al vacío (VIP), una capa de barrera retardante de llama o capas de polímero adicionales hechas de los compuestos poliméricos descritos anteriormente para la posible capa de polímero adicional del sistema de capas. En caso de que se proporcione un VIP entre el sistema de capas y la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada, también puede haber uno o más medios de fijación como cintas adhesivas colocadas entre el sistema de capas y el VIP para fijar el VIP en el sistema de capas durante el proceso de espumación posterior de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada. Preferentemente, el sistema de capas de tereftalato de polibutileno se une directamente a la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada o un VIP que incluye opcionalmente medios de fijación está presente entre el sistema de capas y la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada.

El elemento de aislamiento térmico comprende una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada, que se cubre al menos parcialmente por el sistema de capas que comprende al menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno. Los términos "cubierto" y "rodeado" se utilizan indistintamente en la presente. La espuma de poliuretano rígida de celda cerrada está presente preferentemente en forma de una capa y el elemento de aislamiento térmico también se puede considerar como un sistema de aislamiento térmico de múltiples capas que comprende al menos una capa de una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada y al menos un sistema de capas que comprende al menos una capa

formada por una composición de tereftalato de polibutileno. El sistema de aislamiento térmico multicapa puede comprender capas adicionales, por ejemplo, hechas de composiciones de metal o polímero, una capa adhesiva, una capa promotora de adhesivo, un panel de aislamiento al vacío (VIP) o una capa de barrera retardante a la flama. En la FIGURA 1 se muestran FIGURAS esquemáticas de ejemplos de estos sistemas de múltiples capas. En la FIGURA 1, la abreviatura "A" denota una capa formada por la composición de tereftalato de polibutileno, "B" denota una capa hecha de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada, "C" una tercera capa como se describe en la presente, "C'" tercera capa hecha de un VIP y "C'' una capa hecha de cintas adhesivas como se describe anteriormente. De acuerdo con una realización, el elemento de aislamiento térmico es un sistema de múltiples capas que comprende al menos una capa de la composición de tereftalato de polibutileno, al menos una capa de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada, y al menos una tercera capa, en donde la tercera capa se puede ubicar entre la capa hecha de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada y la capa formada por la composición de tereftalato de polibutileno (como la FIGURA 1 (b)) o la tercera capa se ubica en el lado de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada opuesto a la capa formada por la composición de tereftalato de polibutileno (como la FIGURA 1 (c)). La FIGURA 1 (a) muestra un sistema de aislamiento térmico que consta de una capa formada por la composición de tereftalato de polibutileno y una capa de espuma de poliuretano rígida de celda cerrada. La FIGURA 1 (d) muestra un sistema de aislamiento térmico que comprende una capa formada por la composición de tereftalato de polibutileno y una capa de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada, en donde se proporciona un VIP (C') entre la capa formada por la composición de tereftalato de polibutileno y una capa de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada. El elemento de aislamiento térmico de la FIGURA 1 (e) es similar al mostrado en la FIGURA 1 (d), excepto que adicionalmente se coloca una cinta adhesiva (C'') entre el VIP y la capa formada por la composición de tereftalato de polibutileno.

De acuerdo con una realización preferida, el sistema de capas se puede procesar por termoformado, en particular se prefiere que el sistema de capas se forme en la forma deseada por termoformado.

El sistema de capas circunda la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada al menos parcialmente. Los términos "circundado" y "cubierto", como se utilizan en la presente, significan que la espuma de aislamiento se cubre por el sistema de capas para evitar la difusión de los gases contenidos en la espuma fuera de la espuma y de los gases presentes en el exterior en la espuma aislante. El porcentaje exacto de la superficie de la espuma rodeada o cubierta por el sistema de capas depende de la aplicación específica del elemento de aislamiento térmico. Por ejemplo, en el caso de un refrigerador en el que la pared externa se hace de una cubierta metálica y el revestimiento interno se forma por el sistema de capas que comprende una capa de PBT con la espuma aislante colocada entre la pared externa y el revestimiento interno o en el caso de un tubo de doble pared en el que el sistema de capas forma la pared externa y la pared interna se hace de un material diferente, la superficie de la espuma circundada por el sistema de capas puede ser aproximadamente 50 %. En el caso de un tablero de construcción de aislamiento hecho de una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada colocada entre dos láminas del sistema de capas que comprende una capa de PBT, el área circundada por el sistema de capas puede ser cercana al 90 % o incluso superior. Preferentemente, el término "al menos parcialmente circundado" significa que al menos el 10 % de la superficie de la espuma aislante se circunda o cubre por el sistema de capas, más preferentemente al menos el 20 % e incluso más preferentemente al menos el 25 % de la espuma aislante se circunda por el sistema de capas.

El elemento de aislamiento térmico comprende una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada. El término "celda cerrada", como se utiliza en la presente, significa que la espuma tiene un contenido de celdas abiertas de hasta 20 %, preferido hasta 10 % y más preferido hasta 5 %, ver Polyurethane Handbook, 2ª edición, 1993, editor Guenter Oertel, Carl Hanser Verlag Munich, Capítulo 6.3.1.4. El contenido de celdas abiertas se puede determinar de acuerdo con DIN EN ISO 4590 válido en 2016. Estas espumas son conocidas por la persona experta en la técnica y se valoran especialmente por sus propiedades de aislamiento térmico. El término "poliuretano" es conocido por la persona experta en la técnica como que incluye no sólo polímeros que contienen grupos uretano, sino que también incluye polímeros que no contienen o contienen cantidades muy bajas de grupos uretano, siempre que estos polímeros se deriven de isocianatos difuncionales o polifuncionales, ver Polyurethane Handbook, 2ª edición 1993, editor Guenter Oertel, Carl Hanser Verlag Munich, Capítulo 2.1.1. Los ejemplos son polieterureas, poliisocianuratos, poliureas y policarbodiimidas.

Las espumas de poliuretano (PU) rígidas se pueden producir de una manera conocida al hacer reaccionar poliisocianatos orgánicos con uno o más compuestos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, preferentemente poliaminas, poliéter, poliéster, y/o alcoholes de éster de poliéter (polioles), en la presencia de agentes de soplado, catalizadores y opcionalmente auxiliares y/o aditivos, tal como agentes tensioactivos/estabilizadores y/o retardantes de flama. La mezcla que contiene todos los reactivos y aditivos para producir la espuma de PU también se denomina en lo sucesivo mezcla de reacción de poliuretano. La preparación de espumas rígidas de poliuretano de celda cerrada y su aplicación se describe, por ejemplo, en Polyurethane Handbook, 2ª edición, editor Guenter Oertel, Hanser Publishers Munich 1993, Capítulo 6.

Como isocianatos orgánicos, es posible usar todos los diisocianatos y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y preferentemente aromáticos habituales. Como isocianatos preferidos, es posible usar diisocianato de tolueno (TDI) y/o diisocianato de difenilmetano (MDI), preferentemente MDI, y en particular preferentemente mezclas de MDI y diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI). Estos isocianatos particularmente preferidos se pueden haber modificado de manera total o parcialmente con grupos uretidona, carbamato, isocianurato, carbodiimida o alofanato. Además, los prepolímeros y mezclas de los isocianatos y prepolímeros descritos anteriormente se pueden utilizar como componente de isocianato.

Estos prepolímeros se preparan a partir de los isocianatos descritos anteriormente y los poliéteres, poliésteres o ambos descritos a continuación y tienen un contenido de NCO de usualmente de 14 a 32 % en peso, preferentemente de 22 a 30 % en peso. Como compuestos de peso molecular relativamente alto que tienen grupos que son reactivos hacia los isocianatos, es posible usar todos los compuestos que tienen al menos dos grupos que son reactivos hacia los isocianatos, por ejemplo, grupos OH-, SH-, NH- y CH-ácido. Es habitual usar polieteroles y/o poliesteroles que tienen de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, átomos de hidrógeno que son reactivos hacia el isocianato. El número de OH de estos compuestos está usualmente en el intervalo de 30 a 850 mg de Koh/g, preferentemente en el intervalo de 100 a 500 mg de Koh/g. Los polieteroles se obtienen por métodos conocidos, por ejemplo, por polimerización aniónica de óxidos de alquileo con la adición de al menos una molécula iniciadora que comprende de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, átomos de hidrógeno reactivos en forma unida en la presencia de catalizadores. Como catalizadores, es posible usar hidróxidos de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o alcóxidos de metal alcalino tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio o potasio o isopropóxido de potasio o, en el caso de polimerización catiónica, ácidos de Lewis tal como pentacloruro de antimonio, eterato de trifluoruro de boro o tierra de blanqueo como catalizadores. Además, los compuestos de cianuro de metal doble, conocidos como catalizadores de DMC, también se pueden utilizar como catalizadores. Además, los polieteroles se pueden preparar utilizando aminas como catalizador como se divulga, por ejemplo, en WO2011/134866 o WO 2011/134856 A1.

Se da preferencia al uso de uno o más compuestos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, en cada caso ya sea solos o en la forma de mezclas, en particular preferentemente óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno, como óxidos de alquileo. Las posibles moléculas iniciadoras son, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, derivados de azúcar tal como sacarosa, derivados de hexitol tal como sorbitol, también metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluendiamina, en particular toluendiamina vecinal, naftilamina, etilendiamina, di-etilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3,-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y otros alcoholes dihidricos o polihidricos o aminas monofuncionales o polifuncionales. Se da preferencia a etilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, derivados de azúcar tal como sacarosa y derivados de hexitol tal como sorbitol y TDA, preferentemente vic-TDA. Los alcoholes de poliéster utilizados usualmente se preparan por condensación de alcoholes polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, los isómeros de ácidos naftalendicarboxílicos o los anhídridos de los ácidos mencionados. Como materiales de inicio adicionales en la preparación de los poliésteres, también es posible hacer uso concomitante de materiales hidrófobos. Los materiales hidrófobos son materiales insolubles en agua que comprenden un radical orgánico no polar y tienen al menos un grupo reactivo seleccionado de entre hidroxilo, ácido carboxílico, éster carboxílico o mezclas de los mismos. El peso equivalente de los materiales hidrófobos está preferentemente en el intervalo de 130 a 1000 g/mol. Es posible utilizar, por ejemplo, ácidos grasos tal como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico y también grasas y aceites tal como aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de coco, aceite de oliva o aceite de girasol.

Los poliesteroles utilizados tienen preferentemente una funcionalidad de 1,5 a 5, en particular preferentemente de 1,8 a 3,5. Si se utilizan prepolímeros de isocianato como isocianatos, el contenido de compuestos que tienen grupos que son reactivos hacia los isocianatos se calcula con la inclusión de los compuestos que tienen grupos que son reactivos hacia los isocianatos utilizados para preparar los prepolímeros de isocianato.

Por lo tanto, la composición de formación de espuma utilizada en el proceso de acuerdo con la presente invención es preferentemente una composición que es adecuada para preparar una espuma de poliuretano. La composición de formación de espuma utilizada en el proceso de acuerdo con la presente invención es una composición que es adecuada para preparar una espuma de poliuretano rígida con un valor λ en el intervalo de 16 a 35 mW/(m²K), en particular en el intervalo de 17 a 33 mW/(m²K), más preferentemente en el intervalo de 18 a 26 mW/(m²K).

La espuma de poliuretano rígida de celda cerrada del elemento de aislamiento térmico de la invención usualmente se prepara por medio de al menos un agente de soplado seleccionado de hidrocarburos no halogenados, hidrocarburos parcialmente halogenados y/o agua.

Los ejemplos de hidrocarburos parcialmente halogenados son fluoroalquenos de C₂ a C₆, particularmente preferentemente fluoroalquenos de C₃ a C₆ como propenos, butenos, pentenos y hexenos que tienen de 3 a 6 sustituyentes de flúor, donde otros sustituyentes tal como cloro pueden estar presentes, los ejemplos son tetrafluoropropenos, fluorocloropropenos como trifluoromonocloropropenos, pentafluoropropenos, fluoroclorobutenos, hexafluorobutenos o mezclas de los mismos.

Los alquenos fluorados que se prefieren particularmente como agentes de soplado utilizados para la preparación de la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada se seleccionan del grupo, pero no se limitan a, que consta de *cis*- o ,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, 1,1,1-trifluoro-2-cloroprop-1-eno, 1-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-eno, 1-cloro-2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, en *cis* o *transform*, 1,1,1,2,3-pentafluoroprop-1-eno, en forma *cis* o *trans*, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno, 1-

5 bromopen-tafluoroprop-1-eno, 2-bromopentafluoroprop-1-eno, 3-bromopentafluoroprop-1-eno, 1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno, 3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno, 1-bromo-2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, 2-bromo-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, 3-bromo-1,1,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, 2-bromo-3,3,3-trifluoro-1-eno, (E)-1-bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-eno, 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)prop-1-eno, 1-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-eno, 2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-eno, 1,1,1-trifluoro-2-buteno, y mezclas de los mismos.

10 Los ejemplos de agentes de soplado de hidrocarburos no halogenados son isómeros de pentano acíclicos y/o ciclopentano, especialmente ciclopentano. Se da preferencia al uso de isómeros de pentano acíclico y/o ciclopentano en el intervalo de 9 % a 17 % en peso, con base en la cantidad total de la mezcla de reacción de poliuretano. Se da preferencia al ciclopentano y mezclas de isopentano con ciclopentano que tienen un contenido de al menos 70 % en peso de ciclopentano, y se da preferencia particular al uso de ciclopentano que tiene una pureza de al menos 90 % en peso, especialmente de al menos 95 % en peso.

15 El agua es un agente de soplado químico que se emplea en especial preferentemente a una concentración de 1 % a 8 % en peso, preferentemente de 1,2 % a 6 %, más preferentemente de 1,4 % a 5 %, con máxima preferencia de 1,5 % a 3,5 % en peso con base en la cantidad total de mezcla de reacción de poliuretano sin agentes de soplado físico.

20 Como catalizadores, es posible usar todos los compuestos que aceleran la reacción de isocianato-agua o la reacción de isocianato-poliol. Estos compuestos son conocidos y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3a edición 1993, capítulo 3.4.1. Estos incluyen catalizadores basados en amina y catalizadores con base en compuestos metálicos orgánicos. Como catalizadores basados en compuestos metálicos orgánicos, es posible usar, por ejemplo, compuestos de estaño orgánicos tal como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), hexanoato de etilo de estaño(II) y laurato de estaño(II), y las sales de dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, y también carboxilatos de bismuto tal como neodecanoato de bismuto(III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto, o sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, acetato de potasio o formiato de potasio.

30 Se da preferencia al uso de una mezcla que comprende al menos una amina terciaria como catalizador. Estas aminas terciarias también pueden llevar grupos que son reactivos hacia el isocianato, por ejemplo, grupos OH, NH o NH₂. Algunos de los catalizadores más frecuentemente usados son bis(2-dimetilaminoetil) éter, N,N,N,N-pentametildietilentriamina, N,N,N-trietilaminoetoxietanolamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, trietilamina, trietilendiamina, pentametildipropilentriamina, dimetiletanolamina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, tetrametilhexametilendiamina, tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, dimetilaminopropilamina, N-etilmorfolina, diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno. Se da preferencia al uso de mezclas que comprenden al menos dos aminas terciarias diferentes como catalizadores.

40 Los estabilizadores de espuma son materiales que promueven la formación de una estructura celular regular durante la formación de espuma. Los ejemplos son: estabilizadores de espuma que comprenden silicona tal como copolímeros de siloxanoalquileno y otros organopolisiloxanos. También, los productos de alcoxilación de alcoholes grasos, oxo alcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquilfenoles, alquilcresoles, alquilresorcinol, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A, bisfenol alquilado A, alcohol polivinílico y también otros productos de alcoxilación de productos de condensación de formaldehído y alquilfenoles, formaldehído y dialquilfenoles, formaldehído y alquilcresoles, formaldehído y alquilresorcinol, formaldehído y anilina, formaldehído y toluidina, formaldehído y naftol, formaldehído y alquilnaftol y también formaldehído y bisfenol A o mezclas de dos o más de estos estabilizadores de espuma. Los estabilizadores de espuma se usan preferentemente en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, en particular preferentemente de 1 a 3 % en peso, con base en el peso total de los componentes.

50 Opcionalmente, se pueden utilizar retardantes de flama como aditivos para la espuma rígida. Como retardantes de flama, en general es posible usar los retardantes de flama conocidos de la técnica anterior. Los retardantes a la flama adecuados son, por ejemplo, sustancias bromadas no incorporables, ésteres bromados, éteres bromados (Ixol) o alcoholes bromados tal como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico y PHT-4-diol y también fosfatos clorados tal como tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato (TCPP), tris(1,3-dicloropropil)fosfato, fosfato de tricresilo, tris(2,3-dibromopropil)fosfato, tetrakis(2-cloroetil)etilendifosfato, metanofosfonato de dimetilo, dietanolaminometil-fosfonato de dietilo y también polioles de retardante a la flama que comprende halógeno comercial. Es posible usar fosfatos o fosfonatos tal como etanofosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), propilfosfonato de dimetilo (DMPP), fosfato de difenil cresilo (DPK) y otros como retardantes a la flama líquidos adicionales. Aparte de los retardantes a la flama mencionados anteriormente, es posible usar retardantes a la flama inorgánicos u orgánicos tal como fósforo rojo, preparaciones que comprenden fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandible o derivados de ácido cianúrico tal como melamina, o mezclas de al menos dos retardantes a la flama, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina y opcionalmente almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina, grafito expandible y opcionalmente poliésteres aromáticos para hacer las espumas de poliuretano rígidas resistentes a la flama. Los retardantes a la flama preferidos son los retardantes a la flama que contienen fósforo citados, se da preferencia particular al propilfosfonato de dimetilo (DMPP), etanofosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de difenilo de cresilo (DPK), fosfato de trifenilo (TPP) y fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), con preferencia especial que se da TCPP.

Opcionalmente se pueden adicionar auxiliares y/o aditivos adicionales a la mezcla de reacción para producir las espumas de poliuretano rígidas. Se puede hacer mención de, por ejemplo, sustancias surfactantes, reguladores celulares, cargas, tintes, pigmentos, retardantes a la flama, inhibidores de hidrólisis, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

Preferentemente, la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada utilizada en el elemento de aislamiento térmico tiene una densidad de elevación libre de como máximo 200 g/L, preferentemente de 15 a 200 g/L, más preferentemente de 16 a 150 g/L, incluso más preferentemente de 18 a 80 g/L, más preferentemente de 20 a 60 g/L.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de tereftalato de polibutileno como barrera de difusión de gases para espumas de poliuretano de celda cerrada. Con este propósito, el tereftalato de polibutileno se puede aplicar como se describe anteriormente, por ejemplo, un sistema de capas que comprende al menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno como se describe anteriormente se aplica a una espuma de poliuretano de celda cerrada, por ejemplo, la espuma de poliuretano de celda cerrada se circunda al menos parcialmente por el sistema de capas.

Los elementos de aislamiento térmico descritos en la presente se pueden utilizar en un intervalo muy amplio de aplicaciones. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención son artículos que tienen una función de aislamiento térmico que comprenden un elemento de aislamiento térmico como se describe anteriormente. Estos artículos pueden ser dispositivos de enfriamiento como refrigeradores y congeladores; sistemas de almacenamiento de calor como calderas; calentadores de agua; sistemas de baterías; paneles y tableros de aislamiento para edificios, camiones y remolques, para marcos de ventanas y puertas como puertas de entrada y garaje; tubos aislados, por ejemplo, para calefacción a larga distancia; sistemas de transporte móviles como vagones cisterna y camiones y camiones refrigerados; y cajas de transporte aisladas, por ejemplo, para alimentos calientes o congelados o con propósitos de productos farmacéuticos o médicos.

Un objeto adicional de la presente invención es un proceso para producir un elemento de aislamiento térmico como se describe en la presente al proporcionar el sistema de capas y opcionalmente partes que forman la pared adicionales y preparar la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada in situ al aplicar la mezcla de reacción de poliuretano en contacto directo con el sistema de capas, es decir, la espuma de poliuretano se prepara directamente en contacto con el sistema de capas al espumar la mezcla de reacción de poliuretano in situ. Este proceso es especialmente adecuado para dispositivos en donde el sistema de capas constituye una pared del dispositivo, por ejemplo, para refrigeradores y congeladores en donde el revestimiento interno se forma por el sistema de capas o un tubo de doble pared, en los que la pared interna y/o externa se forma por el sistema de capas y la espuma de poliuretano se prepara directamente dentro de la cavidad formada por los sistemas de capas y opcionalmente partes que forman la pared adicionales.

En una realización preferida, el proceso para producir un elemento de aislamiento térmico comprende los pasos

- i) Proporcionar un sistema de capas como se describe anteriormente,
- ii) Termoformado del sistema de capas en la forma deseada,
- iii) Arreglar el sistema de capas termoformadas y las paredes adicionales opcionales que forman partes del elemento de aislamiento térmico tal que la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada se pueda aplicar para formar el elemento de aislamiento térmico, y
- iv) Aplicar la mezcla de reacción de poliuretano en contacto directo con el sistema de capas y espumar in situ la mezcla de reacción de poliuretano.

Para producir elementos de aislamiento térmico que comprenden más de una capa de tereftalato de polibutileno y una espuma de poliuretano de celda cerrada rígida, se puede adicionar una tercera capa entre el paso iii) y el paso (iv), por ejemplo, al pulverizar una capa de potenciación de adhesivo en el sistema de capas o al colocar cintas adhesivas en el sistema de capas y al proporcionar un VIP en estas cintas adhesivas.

La invención se ilustra en más detalle por los siguientes ejemplos sin limitar la invención.

Ejemplos

I. Métodos de medición:

Tiempo de crema:

El tiempo desde el inicio de la mezcla de la mezcla de reacción hasta el inicio de la expansión de la espuma. En la tabla 1, el tiempo de crema se denota como tiempo de inicio.

Tiempo de cadena (también llamado tiempo de gel o tiempo de fraguado)

Tiempo desde el comienzo de la mezcla de la mezcla de reacción hasta el momento en que es posible estirar los hilos en contacto con la espuma (por ejemplo, con una varilla de madera). Por lo tanto, este punto representa la transición de un

estado líquido a uno sólido.

Densidad de llenado mínima para un componente /densidad de elevación libre:

- 5 La densidad de llenado mínima se determina al introducir, en un molde de dimensiones 2000 x 200 x 50 mm a una temperatura de molde de $45 \pm 2^\circ\text{C}$, una cantidad de mezcla de reacción de poliuretano suficiente para que la espuma llene exactamente el molde sin entrar en contacto con el extremo del molde. Se mide la longitud de la ruta de flujo y se calcula la densidad de llenado mínima de acuerdo con $\text{MFD} = (m \cdot L / (V \cdot s))$, donde m = masa, L = longitud del molde, s = ruta de flujo y V = volumen del molde. La densidad de elevación libre se determina al espumar la mezcla de reacción de poliuretano en una bolsa de plástico a temperatura ambiente. La densidad se determina en un cubo removido del centro de la bolsa de plástico espumado.

Conductividad térmica:

- 15 La conductividad térmica se determina utilizando un aparato Taurus TCA300 DTX a una temperatura promedio de 10°C . Para la producción del espécimen de prueba, la mezcla de reacción de poliuretano se introduce en un molde de dimensiones 2000 x 200 x 50 mm (15 % de grado de sobreenvasado) y se desmoldea después de 5 min. Después del almacenamiento durante 24 horas en condiciones climáticas estándar, se cortan una pluralidad de cuboides de espuma (posiciones 10, 900 y 1700 mm con respecto al inicio de la lanza) de dimensiones 200 x 200 x 50 mm desde el centro. Posteriormente, se retiran los lados superior e inferior para que se obtengan especímenes de prueba de dimensiones 200 x 200 x 30 mm.

Prueba de ciclación térmica

- 25 Una muestra de espuma rígida de PUR cubierta con un material de refrentado se somete a una prueba de ciclación de temperatura tal que la temperatura incremente en 3 ciclos cada uno de -30°C hasta 60°C durante un período de 11 h.

Permeación de gas:

- 30 Las tasas de transmisión de oxígeno [$\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{d} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^2$] se han obtenido a 23°C y 85 % de humedad relativa. Las pruebas se han realizado de acuerdo con ASTM F 1927-07.

Resistencia química contra agentes de soplado:

- 35 Una muestra del respectivo material de refrentado se colocó en una mezcla de polioli (polioli como componente A de la tabla 1) equipada con el respectivo agente de soplado (Ciclopentano 95: 10 pep (partes en peso) por 100 pep de mezcla de polioli; HCFO, 1233zdE, trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno: 20 pep por 100 pep de mezcla de polioli) y se almacenan a temperatura ambiente durante 4 semanas. A partir de estas muestras se prepararon barras de resistencia a la tracción y se analizó la resistencia a la tracción después de 14 y 28 días. Los valores de resistencia a la tracción inicial se obtuvieron de las muestras de material de refrentado sin tratamiento con una mezcla de polioles.

Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se midió de acuerdo con DIN 53504.

- 45 II. Materias primas

Polioli A): Polioli de poliéter con base en sacarosa, glicerol y PO que tiene un número de OH de 450 mg de KOH/g; funcionalidad: 5,1 Polioli B): Polioli de poliéter con base en vic-TDA y PO que tiene un número de OH de 399 mg de KOH/g; funcionalidad: 3,9* Polioli C): Polioli de poliéter con base en vic-TDA, óxido de etileno (EO) y PO que tiene un número de OH de 160 mg de KOH/g; funcionalidad: 3,9** La funcionalidad para los polioles B y C es $< 4,0$ debido a la presencia de pequeñas cantidades de agua que se adicionaron mediante la adición del catalizador (solución acuosa de KOH) al TDA de iniciador. Mezcla de catalizador D) que consta de:

Catalizador D1):	Dimetilciclohexilamina
Catalizador D2):	Pentametildietilentríamina o bis(2-dimetilaminoetil)éter
Catalizador D3):	Tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina
Catalizador D4):	Dimetilbencilamina

- 55 Estabilizador E):
Estabilizador de espuma que contiene silicona, Tegostab B84204^{MR} de Evonik
Carbonato de propileno
Ciclopentano 95 (CP 95): Ciclopentano que tiene 95 % de pureza
60 HCFO: 1233zd(E); trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

Además, se adicionaron adicionalmente 13,5 pep de ciclopentano 95 a cada componente de polioliol, con base en el peso total de los componentes de polioliol A) a C) más D, E y carbonato de propileno (a fin de generar las espumas).

5 10 pep de ciclopentano 95 o 20 pep de HCFO (1233zd€; trans- 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) se adicionaron adicionalmente a cada componente de polioliol, con base en el peso total de los componentes de polioliol A) a C) más D, E y carbonato de propileno y posteriormente se utilizaron para pruebas de resistencia química para agentes de soplado de espuma rígida de PU.

10 Isocianato:

MDI polimérico que tiene un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat^{MR} M20)

Materiales de refrentado:

15 Hoja metálica (acero)
 Poliestireno de alto impacto (HIPS, Styron A-Tech 1175 de Trinseo)
 Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS, Rochling^{MR} ABS brillante)
 Tereftalato de polietileno (PET; PET RT52 de Invista)
 20 Tereftalato de polibutileno (PBT; por ejemplo, Ultradur^{MR} B4520 un de BASF)

III. Espumas de PU rígidas

25 Los componentes de polioliol P) se prepararon a partir de las materias primas mencionadas anteriormente, a cuyos componentes se adicionó un agente de soplado físico antes de la espumación. Por medio de un Puromat^{MR} PU 30/80 IQ de alta presión (Elastogran GmbH) que tiene una velocidad de descarga de 250 g/s, los componentes de polioliol P) mezclados con el agente de soplado físico se mezclaron cada uno con la cantidad requerida del isocianato especificado, tal que se lograra el índice de isocianato deseado.

30 La mezcla de reacción se inyectó en moldes ajustados a una temperatura de 40 °C y que tenían dimensiones de 2000 mm x 200 mm x 50 mm y se dejó espumar en ellos. El grado de sobreenvasado fue del 17,5 %, es decir, se usó 17,5 % más de mezcla de reacción de lo que habría sido necesario para llenar completamente el molde con espuma. Las muestras resultantes con un espesor de 50 mm se almacenan a una temperatura T_a en un intervalo entre 21°C y 24°C o a una temperatura T_b de 70°C. La conductividad térmica se midió con el paso del tiempo. En caso de que se usara un refrentado para proteger la espuma, el respectivo material de refrentado (acero, HIPS, ABS, PET, PBT) se colocaba en la parte superior e inferior del molde antes de la etapa de espumación, tal que se derive una muestra que se cubre por el respectivo material de capa.

40 El tiempo de crema, el tiempo de fraguado/tiempo de cadena y la densidad de elevación libre se determinaron por medio de mezcla a alta presión por máquina (por medio de un PU 30/80 IQ de alta presión Puromat^{MR}) y la introducción en una bolsa de PE. En este caso, se insertan 900 g * 100 g de material en la bolsa de PE (diámetro * 30 cm). Si no es posible el procesamiento por máquina (por ejemplo, debido a las inhomogeneidades en el componente de polioliol), el tiempo de crema, el tiempo de fraguado y la densidad de espuma libre se determinaron por medio de una prueba de vaso de precipitados por medio de espumación manual. Los componentes en este caso se ajustan a una temperatura de 20 ± 0,5 °C. El componente de polioliol se cargó inicialmente en el vaso de papel correspondiente, el componente de isocianato se pesó y la mezcla de reacción se agitó. El cronómetro se inicia al comienzo de la agitación. El tiempo de crema se define aquí como el período de tiempo entre el comienzo de la agitación y el inicio de la expansión de volumen de la mezcla de reacción por medio de la formación de espuma. El tiempo de fraguado (tiempo de fibra) corresponde al tiempo desde el comienzo de la mezcla hasta el tiempo en el proceso de reacción en el que los hilos se pueden extraer de la composición de espuma usando una barra de vidrio. A fin de determinar la densidad de elevación libre en una prueba de copa, el cabezal de espuma se corta después de que la espuma se haya curado. El corte se realiza perpendicularmente a la dirección de elevación en el borde de la copa de prueba, con el resultado de que la cara de corte de espuma y el borde superior de la copa de prueba yacen en un plano. Se pesa el contenido de la copa y se calcula la densidad de elevación libre.

55 La tabla 1 muestra los datos para la producción del PUR utilizado y la tabla 2 muestra los resultados de medición para las espumas de PU rígidas producidas a partir de las mismas (grado de sobreenvasado OP de las espumas moldeadas: 17,5 %). Los ejemplos E1, E2 y E3 son ejemplos inventivos, los ejemplos CE1 a CE8 son ejemplos comparativos. La tabla 3 ilustra las respectivas propiedades de barrera de gas de PET (comparación) y PBT (inventiva) por medio de oxígeno como indicación para la difusión de aire. La tabla 4 muestra los resultados de una prueba de ciclación térmica.

Tabla 1. Componente de polioliol y espuma rígida de PUR resultante.

Componente // Propiedad	Componente de polioliol [ppw]
Polioliol A	52

Componente // Propiedad	Componente de polioli [ppw]
Polioli B	30
Polioli C	9,1
Carbonato de propileno	1
Estabilizador	3
Envase de catalizador	2,4
H ₂ O	2,5
Suma de componente de polioli (A)	100
Ciclopentano 95	13,5
Índice de NCO	120
	Datos de máquina
Hora de inicio [s]	4
Tiempo de cadena [s]	44
Densidad de espacio libre [g/L]	23,3
Densidad de llenado mínima [g/L]	31,4
Sobreenvasado [s]	17,5

Tabla 2a y 2b. Estudio de envejecimiento en T_a y T_b. Comparación de PBT vs. materiales estándar.

2a. Envejecimiento a T _a (21-24°C)	CE1		CE2		CE3		E1	
Material/capa de refrentado	ninguno		acero ^b		HIPS		PBT	
Espesor de capa [mm]	-		0,5		1		0,6	
Espesor de espuma [mm]	50		50		50		50	
Tiempo (días)	1	120	1	120	1	120	1	120
TC ^a [mW/mK]	19,5	23,6	19,6	19,8	19,5	20,5	19,6	19,7
2b. Envejecimiento a T _b (70°C)	CE4		CE5		CE6		E2	
Material/capa de refrentado	ninguno		acero ^b		HIPS		PBT	
Espesor de capa [mm]	-		0,5		1		0,6	
Espesor de espuma [mm]	50		50		50		50	
Tiempo (días)	1	120	1	120	1	120	1	120
TC ^a [mW/mK]	19,2	23,4	19,5	19,7	19,2	21,8	19,5	19,7
a) TC: Conductividad térmica; Valor lambda en mW/mK; b) acero como una hoja metálica								

5 Tabla 3. Comparación de la difusión de gas de PBT (invención) en contraste a PET (comparación).

Tasas de transmisión de oxígeno [cm ³ ·µm/d·bar·m ²]	PET	PBT
Placa moldeada por inyección de 1 mm de espesor	2660	1910
Película extruida de 1 mm de espesor	2910	1910

Tabla 4. Prueba de ciclación térmica.

Prueba de ciclación térmica	CE7	CE8	E3
Material/capa de refrentado	HIPS	PET	PBT
Prueba de ciclación térmica	sin cambios de textura de superficie	La textura de superficie se deteriora	sin cambios de textura de superficie

Tabla 5: Prueba de resistencia química para ciclopentano 95 (10 pep por 100 pep de poliol) como agente de soplado de espuma rígida de PU.

Resistencia a la tracción [MPa]	CE9	E4
Material/capa de refrentado	HIPS	PBT
inicial	24,0	37,3
14 días	5,4	38,3
28 días	2,9	37,7
Diferencia [%]	-68	±0*
*: dentro del error experimental		

5

Tabla 6: Prueba de resistencia química para HCFO (1233zd(E); 20 pep por 100 pep de poliol) como agente de soplado de espuma rígida de PU.

Resistencia a la tracción [MPa]	CE10	E5
Material/capa de refrentado	HIPS	PBT
inicial	24,0	37,3
14 días	22,5	36,5
28 días	21,2	35,9
Diferencia [%]	-12	-4

10

Los resultados mostrados en las tablas 5 y 6 muestran que una capa hecha de PBT posee una mayor resistencia química contra los agentes de soplado usuales para espumas de PU de celda cerrada rígidas como ciclopentano o trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que HIPS como se evidencia por la disminución clara de la resistencia a la tracción de HIPS en contraste con el deterioro pequeño o no existente de la resistencia a la tracción de PBT.

REIVINDICACIONES

1. Un elemento de aislamiento térmico que comprende una espuma de poliuretano rígida de celda cerrada, que se cubre al menos parcialmente por un sistema de capas que comprende al menos una capa formada por una composición de tereftalato de polibutileno.
2. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición de tereftalato de polibutileno comprende al menos 30 % en peso de tereftalato de polibutileno, con base en el peso total de la composición de tereftalato de polibutileno.
3. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la composición de tereftalato de polibutileno comprende al menos un polímero adicional.
4. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la composición de tereftalato de polibutileno comprende
 - a) 50 a 95 % en peso de tereftalato de polibutileno como componente A,
 - b) 5 a 50 % en peso de al menos un polímero adicional como componente B,
 - c) 0 a 30 % en peso de agente de relleno mineral como componente C, y
 - d) 0 a 20 % en peso de aditivos adicionales como componente D,con base en el peso total de la composición de tereftalato de polibutileno.
5. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la composición de tereftalato de polibutileno comprende al menos un polímero adicional seleccionado de polímeros termoplásticos que tienen un punto de fusión por debajo de 220 ° C.
6. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la composición de tereftalato de polibutileno comprende al menos un polímero adicional seleccionado del grupo que consta de poliésteres con base en ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y en compuestos dihidroxi alifáticos; elastómeros termoplásticos; copolímeros de éster acrílico, estireno y acrilonitrilo; ácido poliláctico; polipropileno; polietileno, y mezclas de los mismos.
7. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la composición de tereftalato de polibutileno comprende al menos un polímero adicional seleccionado de poliéster con base en ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y en compuestos dihidroxi alifáticos.
8. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la capa de tereftalato de polibutileno tiene un espesor de 0,005 a 500 mm.
9. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el sistema de capas comprende al menos una segunda capa seleccionada de capas de metal, capas de papel, capas de papel recubiertas y capas de polímero.
10. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el sistema de capas comprende al menos una segunda capa de polímero y en donde el sistema de capas se preparó por coextrusión de la capa de tereftalato de polibutileno y la al menos una segunda capa de polímero.
11. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el sistema de capas se une directamente a la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada.
12. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada se preparó por medio de al menos un agente de soplado seleccionado de hidrocarburos no halogenados, hidrocarburos parcialmente halogenados y/o agua.
13. El elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada tiene una densidad de elevación libre de como máximo 200 g/L.
14. Uso de tereftalato de polibutileno como barrera de difusión de gas para espumas de poliuretano rígidas de celda cerrada.
15. Dispositivos de enfriamiento, tal como refrigeradores y congeladores; sistemas de almacenamiento de calor; calentadores de agua; sistema de baterías; paneles y tableros de aislamiento para edificios, camiones y remolques, marcos de ventanas, puertas y puertas de garaje; tubos aislados; sistemas de transporte móviles; y cajas de transporte aisladas que comprenden un elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

16. Un proceso para producir un elemento de aislamiento térmico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 al proporcionar el sistema de capas y preparar la espuma de poliuretano rígida de celda cerrada in situ al aplicar la mezcla de reacción de poliuretano en contacto directo con el sistema de capas.

FIGURA 1

