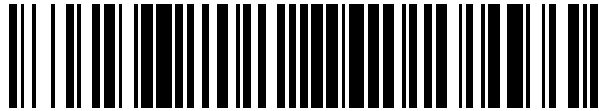


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 539**

51 Int. Cl.:

C08G 18/30 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

B29C 44/58 (2006.01)

B29C 44/12 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11749205 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2618980**

54 Título: **Fijación de paneles de aislamiento bajo vacío en dispositivos de refrigeración**

30 Prioridad:

22.09.2010 EP 10178194

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

27.03.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**ELBING, MARK;
SCHÜTTE, MARKUS;
KROGMANN, JÖRG;
KLASSEN, JOHANN y
BOOS, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 532 539 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

Fijación de paneles de aislamiento bajo vacío en dispositivos de refrigeración

5 La invención se refiere al uso de un sistema de reacción de espuma de poliuretano (PUR) específico para la fijación por la superficie de paneles de aislamiento bajo vacío (VIP) en una pared de un dispositivo de refrigeración así como a un procedimiento para la fabricación de cuerpos de material compuesto que contienen una pared de un dispositivo de refrigeración, una capa de espuma de PUR y al menos un VIP.

10 Las unidades de aislamiento bajo vacío, también designadas como paneles de aislamiento bajo vacío, se usan cada vez más para el aislamiento térmico. Se usan entre otras cosas para carcasas de aparatos de refrigeración, recipientes para vehículos refrigerados, neveras portátiles, células frigoríficas o tubos de calor para calefacción. Debido a su conductividad térmica más baja, éstas ofrecen ventajas con respecto a aislantes habituales. Así, el potencial de ahorro de energía con respecto a espumas duras de poliuretano de célula cerrada se encuentra habitualmente en aproximadamente del 20 % al 30 %.

15 Tales unidades de aislamiento bajo vacío están compuestas por regla general de un material de núcleo de aislamiento térmico, por ejemplo espuma dura de poliuretano (PUR) de célula abierta, espuma de poliestireno extruida de célula abierta, geles de sílice, fibras de vidrio, cargas de plástico, material molido prensado de espuma dura o espuma semidura de PUR, perlita que se envasa en una lámina hermética a gases, se evacúa y se plastifica de manera hermética al aire. El vacío debía ser inferior a 10 kPa. Con este vacío puede conseguirse una conductividad térmica de los paneles, dependiendo de la estructura y del tamaño de poro del material de núcleo, inferior a 10 mW/mK.

20 Para el aislamiento térmico se introducen los paneles de aislamiento bajo vacío habitualmente en el módulo que va a aislarse y allí se fijan. Los módulos descritos anteriormente para el aislamiento térmico están constituidos en la mayoría de los casos por dos capas compactas, preferentemente chapas metálicas o plásticos, tales como poliestireno.

25 En la fabricación de frigoríficos se inyecta la mezcla de reacción de espuma dura de PUR líquida en una cavidad, que está constituida generalmente por paredes externas de metal, una pared trasera de plástico o de un material compuesto de múltiples capas a base de cartón así como una carcasa interna de plástico (revestimiento interior). Los VIP deben fijarse antes de la introducción de la mezcla de reacción para impedir un movimiento no controlado de los elementos durante la formación de espuma en la cavidad. Un procedimiento habitual para la fijación lo representa el uso de una cinta adhesiva de doble lado, adhiriéndose los VIP o bien al lado interno de la chapa externa (documento JP 2005-076966) o también al revestimiento interior (documento EP-A-0434225). Si el VIP se ha fijado al lado interno de las paredes externas de metal, durante la formación de espuma de la cavidad se hace fluir alrededor la mezcla de reacción de espuma dura de PUR que reacciona. Mediante el calor de reacción producido de la mezcla de reacción de espuma dura de PUR se produce un fuerte calentamiento de la espuma en el aparato. Durante el enfriamiento posterior se produce, debido a los distintos coeficientes de extensión de VIP y espuma dura de PUR, una deformación indeseada de la carcasa. La distinta deformación resultante se vuelve perceptible sobre todo en las paredes laterales. Este es el caso en particular con el uso de superficies de acero inoxidable y el uso de una cinta adhesiva de doble lado para la fijación de VIP, dado que en este caso debido a la superficie brillante pueden distinguirse defectos especialmente bien y por motivos económicos se tiene como objetivo un espesor de metal delgado.

40 Los efectos negativos sobre la superficie pueden excluirse debido a que se usa una chapa gruesa adicional para la rigidez. Esta solución es cara y costosa, dado que no pueden producirse cavidades o similares durante la unión de las chapas. Además es desventajoso que aumente claramente el peso del aparato de refrigeración.

45 En el documento DE-A 199 48 361 se describe un procedimiento para la fijación de VIP en el revestimiento interno de la carcasa y de la puerta de un aparato de refrigeración mediante una capa intermedia de un material de aislamiento térmico. La capa intermedia puede ser una pieza moldeada o una espuma de aislamiento térmico no especificada en más detalle, que se aplica sobre el revestimiento interno en forma líquida y en este estado se coloca sobre esto el VIP. Se menciona que las espumas de aislamiento térmico son en general a base de poliuretano.

50 En el documento EP-A 0 822 379 se describe la fijación de VIP en placas rígidas mediante una mezcla de reacción de espuma dura de PUR usada en la construcción de muebles refrigeradores o preferentemente mediante una espuma de un solo componente de PUR, por ejemplo Assil® de la empresa Henkel. La placa rígida es por ejemplo una placa de metal o placa de plástico, preferentemente una caja metálica. De acuerdo con una forma de realización puede aplicarse la mezcla de reacción de espuma en primer lugar sobre la placa y puede introducirse el VIP en la mezcla de reacción aún líquida.

55 Las espumas de un solo componente de PUR (por ejemplo Assil® de la empresa Henkel) tienen habitualmente una densidad aparente libre entre 20 - 30 g/l y representan prepolímeros de isocianato que contienen agentes expansores físicos con presión. Estos sistemas tienen el inconveniente de que curan mediante la humedad del aire y requieren para ello varias horas. Un tiempo de curado largo de este tipo no es interesante por consideraciones económicas para una producción de frigoríficos, dado que en este caso habitualmente se realizan tiempos de ciclo

de pocos minutos.

Las mezclas de reacción de espuma de PUR habituales usadas en la construcción de muebles refrigeradores presentan en general densidades de espuma libre de 25 g/l a 45 g/l. En un ejemplo correspondiente (documento EP-A 0 822 379) se usa una mezcla de reacción de espuma de PUR que contiene ciclopentano de un poliéterpoliol (índice de OH 400) y un difenilmetanodiisocianato polimérico. De acuerdo con el ejemplo, la formulación no contiene ningún estabilizador de espuma. Es desventajoso que debido a ello la estructura de espuma no se conserva, sino que la espuma se colapsa a una densidad de aproximadamente 60 g/l (determinada conforme a la norma DIN EN ISO 845). Debido a la estructura de espuma de poro abierto y de célula extremadamente gruesa se obtiene tras la adhesión del VIP una superficie de espuma que está caracterizada por grandes desniveles, las denominadas cavidades. Estas cavidades se perfilan mediante la pared externa de metal delgada claramente hacia fuera y reducen por consiguiente la calidad de la superficie.

Para garantizar una buena distribución por la superficie de la mezcla de reacción de espuma de PUR sobre una pared del aparato o por debajo del VIP, ha de introducirse la mezcla de reacción en una determinada densidad por unidad de superficie mínima (g/m^2). En los sistemas convencionales con densidades de 25 g/l a 45 g/l pueden conseguirse densidades por unidad de superficie suficientes sólo cuando se manejan altas compactaciones (compactación = densidad de la pieza moldeada espumada/densidad aparente libre). El uso de altas compactaciones significa sin embargo que han de usarse moldes cerrados. En la práctica debería usarse entonces para cada tipo de dispositivo de refrigeración otro molde cerrado adaptado. Esto conduce a altos costes en la producción. Adicionalmente pueden realizarse altas compactaciones, aproximadamente > 3 , difícilmente de manera técnica, dado que el rebosamiento del molde de la espuma de PUR formada se convierte en problema.

En el documento WO 2005/026605 se describen cuerpos moldeados de poliuretano compacto duro o una espuma dura de poliuretano con revestimiento externo compacto y núcleo celular (= espuma integral dura de poliuretano) que contiene al menos un panel de aislamiento bajo vacío que se usa para la fabricación de dispositivos de refrigeración. El VIP se introduce en un molde, en el que se coloca el VIP, que se llena entonces con la mezcla de reacción para la espuma de PUR. El molde se cierra y tras el curado de la espuma de PUR se saca el cuerpo moldeado. Las piezas moldeadas son autoportantes, de modo que no es necesario un alojamiento en la carcasa de metal o de plástico, tal como en los recipientes de refrigeración habituales. Uno de los lados del cuerpo moldeado puede ser sin embargo una capa de metal o plástico, introduciéndose esta capa conjuntamente en el molde.

La densidad de espuma libre de la espuma integral dura de poliuretano asciende a de 200 kg/m^3 a 800 kg/m^3 ; la del poliuretano compacto duro se encuentra en el intervalo de 700 kg/m^3 a 1200 kg/m^3 . El poliuretano compacto duro no contiene de acuerdo con la definición agente expansor en la formulación. Debido al revestimiento externo compacto tienen tales sistemas un valor Lambda superior que las espumas duras de PUR. También los sistemas compactos presentan un alto valor Lambda, que es desventajoso para la aplicación.

Un procedimiento para la fabricación de un cuerpo de material compuesto constituido por un panel de aislamiento bajo vacío y una pared externa de aparato de un aparato de refrigeración usando una mezcla de reacción de espuma de PUR líquida se describe en el documento DE 10 2008 026 528 A1. La mezcla de reacción de espuma de PUR se aplica como capa de adhesivo curable por la superficie sobre el lado interno de la pared externa de un dispositivo de refrigeración y/o sobre el lado externo de una pared del receptáculo interno de un dispositivo de refrigeración y se introduce en la misma el VIP. La formación de espuma se realiza en un molde cerrado hasta obtener el curado completo de la mezcla de reacción. Se menciona que el sistema de espuma con densidad elevada puede procesarse. La mezcla de reacción de espuma de PUR usada es preferentemente un sistema de espuma de lenta expansión, que se caracteriza únicamente por el tiempo de enhebrado o fraguado de aproximadamente 3 minutos.

El objetivo de la invención es proporcionar un sistema de espuma de PUR mejorado para la fijación de VIP en aparatos de refrigeración, que no presente los inconvenientes mencionados anteriormente y disponga simultáneamente de una adherencia suficiente. En particular debía proporcionarse un sistema que pudiera usarse también en un dispositivo de bloqueo, por ejemplo una prensa.

Se determinó sorprendentemente que el objetivo puede conseguirse mediante el uso del sistema de reacción de espuma de PUR de acuerdo con la reivindicación 1.

El objetivo de la invención es el uso de un sistema de reacción de espuma de poliuretano (PUR) que contiene

- a) poliisocianatos orgánicos y/o orgánicos modificados con
- b) al menos un compuesto de peso molecular superior con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato y dado el caso
- c) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación de bajo peso molecular en presencia de
- d) agentes expansores,
- e) catalizadores,
- f) estabilizadores de espuma y dado el caso
- g) otros coadyuvantes y/o aditivos,

- 5 en el que los componentes a) a g) se seleccionan de modo que se obtiene una espuma de poliuretano de célula cerrada con una densidad aparente de espuma libre de 50 g/l a 1100 g/l y una resistencia a la presión superior a 15 kPa y están excluidas espumas integrales duras, para la fijación por la superficie de paneles de aislamiento bajo vacío (VIP) sobre el lado interno de una pared externa de un dispositivo de refrigeración y/o sobre el lado externo de una pared del receptáculo interno de un dispositivo de refrigeración.
- Como pared externa de un dispositivo de refrigeración se considera también la puerta de un dispositivo de refrigeración (por ejemplo de un frigorífico) y como pared del receptáculo interno se considera también el revestimiento interno de una puerta de un dispositivo de refrigeración.
- 10 La densidad aparente de espuma libre de la espuma de poliuretano usada de acuerdo con la invención se determina según la norma DIN 53420 y asciende preferentemente a de 55 g/l a 500 g/l, en particular de 60 g/l a 200 g/l.
- La resistencia a la presión de la espuma se determina según la norma DIN 53421. En el caso de la espuma de poliuretano usada de acuerdo con la invención se trata según esto de una espuma semidura o una espuma dura.
- 15 Por densidad por unidad de superficie se entiende la masa de material generada, o sea la mezcla de reacción que contiene los componentes a) a g), por unidad de superficie. La densidad por unidad de superficie de la espuma de poliuretano usada de acuerdo con la invención asciende a de 300 g/m² a 9600 g/m², preferentemente de 330 g/m² a 6000 g/m², de manera especialmente preferente de 360 g/m² a 2400 g/m².
- La espuma de poliuretano usada de acuerdo con la invención es de célula cerrada (norma DIN 7726); la proporción de células abiertas asciende a como máximo el 15 %.
- 20 Por una espuma integral dura de poliuretano se entiende una espuma dura de poliuretano con revestimiento externo compacto (en gran parte libre de células) y núcleo celular, es decir la zona de borde presenta una densidad aparente más alta que el núcleo (norma DIN 7726).
- Los poliuretanos se conocen desde hace tiempo y se han descrito repetidas veces en la bibliografía. Su preparación se realiza habitualmente mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de agentes expansores, al menos un catalizador y coadyuvantes y/o aditivos.
- 25 En el caso de los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se trata en la mayoría de los casos de alcoholes polifuncionales. La mayor importancia técnica la tienen a este respecto, además de los poliésteralcoholes, los poliéteralcoholes.
- 30 La preparación de los poliéteralcoholes se realiza a este respecto en la mayoría de los casos mediante adición de óxidos de alquileo, preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, a alcoholes polifuncionales y/o aminas. La adición se realiza a este respecto habitualmente en presencia de catalizadores.
- 35 Todos estos procedimientos se conocen por el experto. Una visión general resumida sobre la preparación de espumas de PUR se publicó por ejemplo en Polyurethane, Kunststoff-Handbuch, volumen 7, 1ª edición 1966, publicada por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, y 2ª edición 1983, publicada por Dr. Günter Oertel, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena.
- Tal como se expuso ya, se usan para la preparación de las espumas de PUR según el procedimiento de acuerdo con la invención los componentes de estructura en sí conocidos, con respecto a los cuales puede explicarse en detalle lo siguiente:
- 40 a) como isocianatos orgánicos pueden usarse todos los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y preferentemente aromáticos habituales. Como isocianatos preferentes pueden usarse toluenodisocianato (TDI) y/o difenilmetanodisocianato (MDI), preferentemente MDI, y de manera especialmente preferente mezclas de MDI y difenilmetanodisocianato polimérico (PMDI). Estos isocianatos especialmente preferentes pueden estar modificados total o parcialmente con grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y preferentemente uretano.
- 45 Además pueden usarse como componente isocianato prepolímeros así como mezclas de los isocianatos y prepolímeros descritos anteriormente. Estos prepolímeros se preparan a partir de los isocianatos descritos anteriormente así como los poliéteres, poliésteres o ambos descritos a continuación y presentan un contenido de NCO de habitualmente el 14 % al 32 % en peso, preferentemente del 22 % al 30 % en peso.
- 50 b) Como compuestos de peso molecular superior con grupos reactivos frente a isocianatos pueden usarse todos los compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, tales como grupos ácido de OH, SH, NH y CH. Habitualmente se usan poliéteroles y/o poliésteroles con 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. El índice de OH de estos compuestos se encuentra habitualmente en el intervalo de 30 mg de KOH/g a 850 mg de KOH/g, preferentemente en el intervalo de 100 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g.

Los poliéteroles se obtienen según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo con la adición al menos de una molécula iniciadora que contiene unidos de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, átomos de hidrógeno reactivos, en presencia de catalizadores. Como catalizadores pueden usarse hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos, tales como metalito de sodio, metilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio, o en caso de polimerización catiónica ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato de trifluoruro de boro o arcilla descoloradora como catalizadores. Además pueden usarse como catalizadores también compuestos de cianuro de metal doble, los denominados catalizadores DMC.

Preferentemente se usan como óxidos de alquileo uno o varios compuestos con de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, respectivamente solos o en forma de mezclas, de manera especialmente preferente óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno.

Como moléculas iniciadoras se tienen en consideración por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, derivados de azúcar, tales como sacarosa, derivados de hexitol, tales como sorbitol, son metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, tolulendiamina, en particular también tolulendiamina vecinal, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3,-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina así como otros alcoholes dihidroxilados o polihidroxilados o aminas monovalentes o polivalentes. Se prefieren etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, derivados de azúcar, tal como sacarosa y derivados de hexitol, tal como sorbitol.

Los poliésteralcoholes usados se preparan en la mayoría de los casos mediante condensación de alcoholes polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritrol, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, los isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos o los anhídridos de los ácidos mencionados.

Como otras sustancias de partida en la preparación de los poliésteres pueden usarse conjuntamente también sustancias hidrófobas. En el caso de las sustancias hidrófobas se trata de sustancias insolubles en agua que contienen un resto orgánico no polar así como que disponen de al menos un grupo reactivo, seleccionado de hidroxilo, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico o mezclas de los mismos. El peso equivalente de los materiales hidrófobos se encuentra preferentemente entre 130 g/mol y 1000 g/mol. Pueden usarse por ejemplo ácidos grasos, tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico, así como grasas y aceites, tales como por ejemplo aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de coco, aceite de oliva o resina de lejías celulósicas.

Los poliésteroles usados tienen preferentemente una funcionalidad de 1,5 a 5, de manera especialmente preferente de 1,8 a 3,5.

c) Además, el compuesto con grupos reactivos frente a isocianatos contiene agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación. Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación se usan en particular aminas y alcoholes di- o trifuncionales, en particular dioles, trioles o los dos, respectivamente con pesos moleculares inferiores a 350 g/mol, preferentemente de 60 g/mol a 300 g/mol, y en particular de 60 g/mol a 250 g/mol. A este respecto se habla en caso de compuestos difuncionales de agentes alargadores de cadena y en caso de compuestos trifuncionales o de funcionalidad superior de agentes reticulantes. Se tienen en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con 2 a 14, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2-, 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3-pentanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, di- y trietilenglicol, di- y tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras.

Si se usan como isocianatos (a) prepolímeros de isocianato, se calcula el contenido de compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b), incluyendo los compuestos usados para la preparación de los prepolímeros de isocianato con grupos reactivos frente a isocianatos (b).

Como agente expansor (d) se usa agente expansor que contiene agua. A este respecto puede usarse agua sola o en combinación con otros agentes expansores. El contenido de agua en el agente expansor (d) es preferentemente mayor del 40 % en peso, de manera especialmente preferente mayor del 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente mayor del 80 % en peso, con respecto al peso total del agente expansor (d). En particular se usa agua como único agente expansor. Si además de agua se usan otros agentes expansores, pueden usarse por ejemplo fluoroclorohidrocarburos, fluorohidrocarburos saturados e insaturados, hidrocarburos, ácidos y/o dióxido de carbono líquido o disuelto. Los fluorohidrocarburos insaturados se designan también como HFO, derivados de la designación en inglés *Hydrofluoroolefin*. En otra forma de realización puede usarse como agente expansor (d) una

mezcla de agua y ácido fórmico y/o dióxido de carbono. Para poder dispersar el agente expansor de manera sencilla en el componente polioliol, puede mezclarse el agente expansor (d) con compuestos polares, tal como dipropilenglicol.

El contenido de agua, con respecto al peso total de los componentes (b) a (f), asciende a del 0,05 % al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 2 % en peso.

- 5 Como catalizadores (e) pueden usarse todos los compuestos que aceleran la reacción de isocianato-agua o la reacción isocianato-polioliol. Tales compuestos se conocen y se describen por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3^a edición 1993, capítulo 3.4.1. Estos comprenden catalizadores basados en amina y catalizadores a base de compuestos organometálicos.

- 10 Como catalizadores a base de compuestos organometálicos pueden usarse por ejemplo compuestos de organoestaño, tales como sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto tales como neodecanoato de bismuto (III), 2-
15 etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o sales alcalinas de ácidos carboxílicos, tales como acetato de potasio o formiato de potasio.

Preferentemente se usa como catalizador (e) una mezcla que contiene al menos una amina terciaria. En el caso de estas aminas terciarias se trata habitualmente de compuestos que pueden llevar también grupos reactivos frente a isocianato, tales como grupos OH, NH o NH₂. Algunos de los catalizadores usados lo más frecuentemente son bis(2-dimetil-aminoetil)éter, N,N,N,N,N-pentametildietiltri-
20 dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, trietilamina, trietilendiamina, N,N,N-trietilamino-etoxietanol, dimetiletanolamina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, tetrametilhexametilendiamina, tris-(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, dimetilaminopropilamina, N-etilmorfolina, diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno. Preferentemente se usan como catalizadores (e) mezclas que contienen al menos dos aminas terciarias distintas.

- 25 Como estabilizadores de espuma (f) se designan sustancias que favorecen la formación de una estructura celular regular durante la formación de espuma. Se mencionan por ejemplo: estabilizadores de espuma que contienen silicona, tales como polímeros de mezcla de siloxano y oxalquileno y otros organopolisiloxanos. Además productos de alcoxilación de alcoholes grasos, oxoalcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquilfenoles, alquilcresoles, alquilresorcina, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A, bisfenol A alquilado,
30 poli(alcohol vinílico), así como además productos de alcoxilación de productos de condensación de formaldehído y alquilfenoles, formaldehído y dialquilfenoles, formaldehído y alquilcresoles, formaldehído y alquilresorcina, formaldehído y anilina, formaldehído y toluidina, formaldehído y naftol, formaldehído y alquilnaftol así como formaldehído y bisfenol A o mezclas de dos o varios de estos estabilizadores de espuma.

- 35 Los estabilizadores de espuma se usan preferentemente en una cantidad del 0,5 % al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 3 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (e).

Como otros aditivos (g) pueden usarse cargas y otras sustancias de adición, tales como antioxidantes.

- Como cargas, en particular cargas de acción reforzadora, ha de entenderse las cargas orgánicas e inorgánicas habituales, en sí conocidas, agentes de refuerzo etc. En particular se mencionan a modo de ejemplo: cargas
40 inorgánicas tales como minerales silicatos, por ejemplo silicatos estratificados, tales como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíbolos, crisotila, talco; óxidos metálicos, tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas tales como creta, barita y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio y otros. Preferentemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibra,
45 tales como wollastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de distinta longitud, que dado el caso pueden estar acabadas. Pueden usarse también microesferas huecas de vidrio. Como cargas orgánicas se tienen en consideración por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster a base de ésteres de ácidos
dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y fibras de carbono.

- Los paneles de aislamiento bajo vacío (VIP) usados de acuerdo con la invención están compuestos por regla
50 general de un material de núcleo de aislamiento térmico, por ejemplo espuma dura de poliuretano (PUR) de célula abierta, espuma de poliestireno extruida de célula abierta, geles de sílice, fibras de vidrio, cargas de plástico, material molido prensado de espuma dura o espuma semidura de PUR, perlita que se envasa en una lámina hermética a gases, se evacúa y se plastifica de manera hermética al aire. El vacío debía ser inferior a 10 kPa. Con este vacío puede conseguirse una conductividad térmica de los paneles, dependiendo de la estructura y del tamaño
55 de poro del material de núcleo, inferior a 10 mW/mK.

Por dispositivos de refrigeración se entiende de acuerdo con la invención entre otros la carcasa de aparatos de refrigeración (por ejemplo de frigoríficos), recipientes para vehículos refrigerados, neveras portátiles, células frigoríficas o tubos de calor para calefacción.

- Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de cuerpos de material compuesto que contienen una pared de un dispositivo de refrigeración, una capa de espuma de PUR y al menos un VIP. La pared del dispositivo de refrigeración es o bien el lado interno de la pared externa de un dispositivo de refrigeración o el lado externo de una pared del receptáculo interno. Como pared externa de un dispositivo de refrigeración se considera también la puerta de un dispositivo de refrigeración (por ejemplo de un frigorífico) y como pared del receptáculo interno se considera también el revestimiento interno de una puerta de un dispositivo de refrigeración.
- La pared externa es habitualmente de metal, mientras que los receptáculos internos y revestimientos internos en general y en particular en frigoríficos son de un material de plástico.
- El procedimiento de acuerdo con la invención se define de acuerdo con las reivindicaciones.
- Con ayuda de un dispositivo de sujeción, en el que la distancia entre el límite inferior y el límite superior puede variarse de manera discrecional, puede ajustarse un espesor de capa de la espuma de PUR usada de acuerdo con la invención como agente de fijación de 2 mm a 30 mm. El límite inferior del dispositivo de sujeción es una superficie plana.
- De acuerdo con una forma de realización preferente, el dispositivo de sujeción es una prensa. El límite superior actúa en este caso como contrapeso. El contrapeso puede desplazarse a este respecto de manera definida, para poder ajustar una determinada distancia. Este dispositivo preferente se caracteriza por que la estructura en los lados está abierta.
- La pared del dispositivo de refrigeración se coloca sobre el límite inferior del dispositivo de sujeción. Opcionalmente puede usarse adicionalmente un chasis de molde que limita la superficie que va a llenarse en el lado interno. Entonces se aplica la mezcla de reacción de PUR líquida usada de acuerdo con la invención (dado el caso en los chasis de molde) por la superficie sobre la pared del dispositivo de refrigeración, resultando ventajosa una densidad por unidad de superficie de 300 g/m² a 9600 g/m². Al menos un VIP se coloca sobre la mezcla de reacción aún líquida y el espesor de capa de la espuma de PUR se ajusta tal como se ha descrito anteriormente. Tras curado suficiente de la mezcla de reacción de espuma de PUR se saca el cuerpo de material compuestos fabricado según el procedimiento de acuerdo con la invención.
- Básicamente, el VIP puede cubrir toda la superficie. En este caso, los efectos de superficie, tal como se ha descrito anteriormente, no desempeñan ningún papel importante. Si el VIP no cubre toda la superficie, existen básicamente dos posibilidades: 1. se introduce un espaciador con igual altura que el VIP, que se separa de nuevo tras la fijación del VIP con la mezcla de reacción de PUR. 2. Sin espaciador se llena con la espuma ascendente la cavidad que queda, que no se llena con el VIP.
- El procedimiento de acuerdo con la invención puede repetirse con otras paredes del dispositivo de refrigeración.
- De acuerdo con otra forma de realización puede realizarse la fabricación de los cuerpos de material compuesto también en un molde completamente cerrado, habitual en la construcción de frigoríficos. Esta variante se prefiere cuando el VIP se aplica sobre la pared externa de la carcasa interna del dispositivo de refrigeración o sobre el revestimiento interno de la puerta del dispositivo de refrigeración.
- Para la fabricación de puertas correspondientes se dispone en un molde cerrado el revestimiento interno, se aplica el sistema de reacción de espuma de PU usado de acuerdo con la invención, se coloca al menos un VIP; se coloca el lado interno de una puerta de metal y se cierra el molde.
- El acabado de los dispositivos de refrigeración puede realizarse debido a que los cuerpos de material compuesto fabricados de acuerdo con la invención constituidos por pared externa de metal, capa de espuma de PUR y VIP se fijan en un revestimiento interno de la carcasa de un dispositivo de refrigeración y la cavidad que queda del dispositivo de refrigeración se espuma con una espuma dura de PUR convencional, tal como es ésta habitual para el aislamiento de dispositivos de refrigeración (por ejemplo Elastocool® de BASF, documento WO 2006/037540, densidad de espuma libre de 25 g/l a 45 g/l).
- Como alternativa puede realizarse el acabado de los dispositivos de refrigeración debido a que en la pared externa de un cuerpo de material compuesto fabricado tal como se ha descrito anteriormente, constituido por revestimiento interno de carcasa, capa de espuma de PUR y VIP se fijan paredes externas de metal y se espuma la cavidad que queda del dispositivo de refrigeración con una espuma dura de PUR convencional tal como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos

Tabla 1: polioles usados:

Poliol	Composición química	Índice de hidroxilo mg de KOH/g	Funcionalidad
1	glicerina-óxido de propileno (OP)	400	3,0
2	sacarosa/pentaeritritol/dietilenglicol-OP	400	3,9
3	monopropilenglicol-OP	100	2,0
4	sacarosa/glicerina-OP	450	5,0
5	toluendiamina (TDA)-óxido de etileno (OE)/OP	390	3,8
6	TDA-OE/OP	160	3,9

Ejemplo 1 Preparación de la espuma de PUR a partir del componente A y B para la fijación del VIP

5 Componente A:

Mezcla de 22 partes en peso de polioliol 1, 48,65 partes en peso de polioliol 2, 22 partes en peso de polioliol 3 junto con 3 partes en peso de carbonato de propileno, 0,55 partes en peso de agua, 1 parte en peso de un estabilizador de espuma (Niax Silicon L6900), 0,7 partes en peso de *N,N*-dimetilciclohexilamina y 1,8 partes en peso de dimetilbencilamina.

10 Componente B: MDI polimérico (Lupranat® M20 de BASF SE)

La espuma se preparó a partir del componente A y B con una proporción de mezcla de componente A con respecto a componente B de 100 : 88. Las materias primas se mezclaron manualmente. El tiempo de fraguado ascendía a 127 s.

15 Se obtuvo una espuma de PUR uniforme con una densidad aparente de espuma libre de 140 g/l. La proporción de mezcla describe la proporción de masa de componente A con respecto al componente B.

Determinación de la densidad por unidad de superficie

20 La mezcla de componente A y B se proporcionó tan rápidamente como fue posible a un molde de las siguientes dimensiones internas: 400 mm x 300 mm x 10 mm. A este respecto se realizó la entrada por toda la longitud del molde en el centro del molde. A continuación se cerró el molde fuertemente. La muestra de espuma se sacó tras 10 min. Los resultados de las respectivas muestras están resumidos en la tabla 2.

Ejemplo 2 Preparación de la espuma dura de PUR

Componente A:

De manera análoga al ejemplo 1, sin embargo con 1,8 partes en peso de agua, 1,2 partes en peso de *N,N*-dimetilciclohexilamina y 2,0 partes en peso de dimetilbencilamina

25 Componente B: MDI polimérico (Lupranat® M20 de BASF SE)

La espuma se preparó a partir del componente A y B con una proporción de mezcla de componente A con respecto a componente B de 100 : 105. Las materias primas se mezclaron manualmente. El tiempo de fraguado ascendía a 90 s.

30 Se obtuvo una espuma de PUR uniforme con una densidad aparente de espuma libre de 55 g/l. La determinación de la densidad por unidad de superficie se realizó de manera análoga al ejemplo 1.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo de manera análoga al documento EP 0822379) Preparación de la espuma dura de PUR

Componente A:

35 Mezcla de 100 partes en peso de polioliol 4 junto con 2 partes en peso de agua, 10 partes en peso de ciclopentano 95 y 2,0 partes en peso de *N,N*-dimetilciclohexilamina

Componente B: MDI polimérico (Lupranat® M20 de BASF SE)

La espuma se preparó de manera análoga a la patente EP 0 822 379 de manera que se hicieron reaccionar 100 partes en peso de polioliol 4 (componente A) con 100 partes en peso de componente B. Las materias primas se mezclaron manualmente. El tiempo de fraguado ascendía a 90 s.

- 5 Se obtuvo una espuma dura de PUR no uniforme con células de tamaño claramente distinto y una densidad aparente de espuma libre de 63 g/l (determinada según la norma DIN EN ISO845). La espuma tiene un carácter abierto de las células del 67 % (determinado según la norma DIN ISO 4590) y una superficie muy mala caracterizada por grandes cavidades. La determinación de la densidad por unidad de superficie se realizó de manera análoga al ejemplo 1.

10

Tabla 2: resumen de los resultados

Ejemplo	Densidad aparente de espuma libre	Compactación	Densidad de la pieza moldeada promedio	Densidad por unidad de superficie
	g/l		g/l	g/m ²
1	140	1,3	179	1867
2	55	1,5	82	883
3	63	no puede determinarse*	no puede determinarse*	no puede determinarse*
* determinación no posible, debido al colapso de espuma de la espuma de PUR, de manera que no era posible un llenado completo del volumen que va a rellenarse, independientemente de la compactación, es decir también en compactaciones > 2,5.				

Estructura de ensayo para la fabricación de acuerdo con la invención de cuerpos de material compuesto que contienen VIP

- 15 Se fabricaron cuerpos de material compuesto que estaban compuestos de una pared externa de metal de un dispositivo de refrigeración, una capa de espuma de PUR de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 y VIP. Para la fabricación de los cuerpos de material compuesto se usó una prensa abierta, en el que la distancia entre el límite inferior (superficie plana) y el límite superior (contrapeso) puede variarse de manera discrecional.

- 20 La pared externa de metal de un dispositivo de refrigeración se colocó sobre el límite inferior de la prensa. Sobre su lado interno se aplicó la mezcla de reacción de espuma de PUR líquida de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 como agente de fijación de manera uniforme por la superficie. Un VIP de sílice de la empresa va-Q-tec (dimensiones: 800x430x15 mm) se colocó sobre la mezcla de reacción aún líquida y el espesor de capa de la espuma de PUR se ajustó con el límite superior del dispositivo hasta 5 mm. Tras el curado de la mezcla de reacción de espuma de PUR se sacó el cuerpo de material compuesto constituido por pared externa de metal, capa de espuma de PUR y VIP.

- 25 El proceso se repitió para los dos lados externos del aparato de refrigeración. Entonces se fijaron los cuerpos de material compuesto fabricados así como paredes laterales y una pared trasera convencional para la construcción de una carcasa de frigorífico en una carcasa interna de poliestireno y la cavidad que quedaba entonces del frigorífico se espumó con Elastocool®. Tras la fabricación de los aparatos se almacenaron éstos algunos días y a continuación se evaluaron.

- 30 Se mostró que con el uso de mezclas de reacción de espuma de PUR de acuerdo con la el ejemplo 1 y 2 pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención cuerpos de material compuesto que son estables y no producen ninguna o producen deformaciones apenas perceptibles ópticamente u otras alteraciones de las paredes externas de aparatos de refrigeración.

- 35 Con el uso del sistema de reacción de PUR de acuerdo con el ejemplo 3 se produjo un fuerte rebosamiento del molde de la espuma en los lados de la prensa. Debido a ello no pudieron usarse los cuerpos de material compuesto para la construcción de una carcasa de frigorífico. Con el uso de un molde cerrado pudo impedirse el rebosamiento del molde. Sin embargo fueron necesarias altas compactaciones, es decir > 1,8, para conseguir un llenado completo de la superficie por debajo del VIP.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un sistema de reacción de espuma de poliuretano (PUR) que contiene
- a) poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con
 - b) al menos un compuesto de peso molecular superior con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato y dado el caso
 - c) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación de bajo peso molecular en presencia de
 - d) agentes expansores,
 - e) catalizadores,
 - f) estabilizadores de espuma y dado el caso
 - g) otros coadyuvantes y/o aditivos,
- en el que los componentes a) a g) se seleccionan de modo que se obtiene una espuma de poliuretano de célula cerrada con una densidad aparente de espuma libre de 50 a 1100 g/l y una resistencia a la presión superior a 15 kPa de acuerdo con la norma DIN 53421 y están excluidas espumas integrales duras, para la fijación por la superficie de paneles de aislamiento bajo vacío (VIP) sobre el lado interno de una pared externa de un dispositivo de refrigeración y/o sobre el lado externo de una pared del receptáculo interno de un dispositivo de refrigeración.
2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa agua como único agente expansor d).
3. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el contenido de agua, con respecto a los componentes b) a g), asciende a del 0,05 al 3 % en peso.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la densidad aparente de espuma libre de la espuma de poliuretano asciende a de 55 a 500 g/l.
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la densidad aparente de espuma libre de la espuma de poliuretano asciende a de 60 a 200 g/l.
6. Procedimiento para la fabricación de cuerpos de material compuesto que contienen una pared de un dispositivo de refrigeración, una capa de espuma de PU y al menos un VIP, que comprende las siguientes etapas:
- 1) colocar una pared externa o una pared del receptáculo interno de un dispositivo de refrigeración sobre el límite plano inferior de un dispositivo de sujeción, en el que la distancia entre el límite inferior y el límite superior puede variarse,
 - 2) aplicar por toda la superficie o por la parte de la superficie un sistema de reacción de espuma de PU líquido, que contiene
- a) poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con
 - b) al menos un compuesto de peso molecular superior con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato y dado el caso
 - c) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación de bajo peso molecular, en presencia de
 - d) agentes expansores
 - e) catalizadores,
 - f) estabilizadores de espuma y dado el caso
 - g) otros coadyuvantes y/o aditivos,
- en el que los componentes a) a g) se seleccionan de modo que se obtiene una espuma de poliuretano con una densidad de espuma libre de 50 a 1100 g/l y una resistencia a la presión superior a 15 kPa de acuerdo con la norma DIN 53421 y están excluidas espumas integrales duras; sobre el lado interno de la pared externa del dispositivo de refrigeración o el lado externo de una pared del receptáculo interno del dispositivo de refrigeración en una densidad por unidad de superficie de 300 - 9600 g/m²;
- 3) colocar al menos un panel de aislamiento bajo vacío (VIP) sobre la mezcla de reacción de espuma de PU líquida,
 - 4) cerrar el dispositivo de sujeción y
 - 5) sacar el cuerpo de material compuesto del dispositivo de sujeción tras curado suficiente de la mezcla de reacción de espuma de PU.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el dispositivo de sujeción es una prensa.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado por que** se usa agua como único agente expansor d).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el contenido de agua, con respecto a los componentes b) a g) asciende a del 0,05 al 3 % en peso.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado por que** la densidad aparente de espuma libre de la espuma de poliuretano asciende a de 55 a 500 g/l.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado por que** la densidad aparente de espuma libre de la espuma de poliuretano asciende a de 60 a 200 g/l.