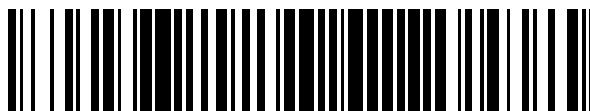


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 917**

51 Int. Cl.:

**B32B 5/18** (2006.01)

**B32B 7/12** (2006.01)

**B32B 15/18** (2006.01)

**B32B 15/20** (2006.01)

**B32B 27/40** (2006.01)

**B32B 15/095** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2010 E 10721704 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2435243**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un elemento compuesto de espuma**

30 Prioridad:

**29.05.2009 EP 09007176**

**15.04.2010 EP 10003991**

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

**25.03.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**VAN DE BRAAK, JOHANNES;  
ABELS, RENE;  
ROERS, ROLF y  
HAAS, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 450 917 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un elemento compuesto de espuma

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un elemento compuesto de espuma que comprende las etapas de puesta a disposición de una capa de cubrimiento, aplicación de una capa de adhesivo sobre la capa de cubrimiento, comprendiendo la capa de adhesivo un isocianato modificado, y aplicación de una  
 10 capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato sobre la capa de adhesivo. El isocianato modificado de la capa de adhesivo presenta en la aplicación un contenido de grupos isocianato libres de  $\geq 10\%$  a  $\leq 25\%$ . La invención se refiere además al uso de un isocianato modificado con un contenido de grupos isocianato libres de  $\geq 10\%$  a  $\leq 25\%$  como adhesivo en la fabricación de elementos compuestos de espuma, así como a los  
 15 elementos compuestos de espuma obtenidos mediante el procedimiento según la invención.

Para la producción continua de elementos de tipo sándwich metálicos basados en espumas duras de poliuretano, es decir tanto espumas duras de poliuretano como de poliisocianurato, es importante la adhesividad de la capa de cubrimiento metálica a la espuma, particularmente cuando se trata en la espuma de una espuma de poliisocianurato.  
 20 Están establecidos en el mercado sistemas adhesivos de poliuretano de dos componentes. Las adhesividades mejoran claramente fundamentalmente mediante el empleo de dichos sistemas adhesivos de dos componentes, lo que significa para el fabricante de las piezas prefabricadas una mejora del producto. Particularmente, se reducen en gran medida los riesgos a largo plazo de un fallo de adhesión.

Sin embargo, pueden aparecer complicaciones en el procesamiento de dichos sistemas adhesivos de dos componentes para una homogeneización suficiente de los componentes adhesivos. Una homogeneización  
 25 insuficiente puede significar un alto riesgo respecto a las propiedades de unión a largo plazo del elemento compuesto metálico, señaladamente de modo que puede llegarse a temperaturas cambiantes a fallos de adhesión de la capa de cubrimiento a la espuma. Además, el procesamiento de un sistema adhesivo de dos componentes puede significar un desecho relativamente alto al inicio de una fase de producción.

Para evitar el riesgo de propiedades de unión deficientes debido a una homogeneización insuficiente de ambos  
 30 componentes adhesivos, se proporcionan soluciones de un componente. Por ejemplo, el documento EP 1.516.720 A1 da a conocer el uso de un adhesivo de poliuretano para mejorar la adhesión entre las capas de un elemento compuesto que contiene una espuma de poliisocianurato y capas de cubrimiento, así como los elementos compuestos como tales y un procedimiento para su fabricación.

El documento EP 1.593.438 A2 da a conocer un dispositivo y procedimiento para la fabricación de elementos  
 35 compuestos de tipo sándwich. El dispositivo consiste al menos en dos dispositivos de alimentación para capas de cubrimiento con los que están conectados consecutivamente un dispositivo de aplicación de un adhesivo, un dispositivo de aplicación de una capa central, un dispositivo transportador y un dispositivo de desviación. El dispositivo de aplicación del adhesivo consiste en al menos un conducto de alimentación del adhesivo, un disco rotatorio con al menos una abertura de descarga lateral así como un accionamiento para el disco rotatorio. Como  
 40 adhesivo, pueden utilizarse sistemas de un componente, por ejemplo basados en poliuretano, como prepolímeros que contienen grupos NCO. Otros sistemas de un componente posibles se basan en policloropreno, epóxido o poli(acetato de vinilo). El adhesivo puede estar constituido también por un sistema de varios componentes, preferiblemente por un sistema de dos componentes. Son sistemas de dos componentes preferidos los sistemas de poliuretano.

45 Era objetivo de la presente invención la mejora de la adhesión entre la espuma y las capas de cubrimiento en elementos compuestos de espuma. Existe en consecuencia la necesidad de un procedimiento alternativo y mejorado para la fabricación de estos elementos compuestos que posibilite particularmente una adhesión mejorada entre la espuma y las capas de cubrimiento en elementos compuestos de espuma con una baja aparición simultánea de ampollas y/o puntos de rotura controlada. En el empleo práctico, se considera como límite crítico para una  
 50 adhesividad suficiente entre la capa de cubrimiento y la capa de espuma un límite inferior de  $0,20 \text{ N/mm}^2$  (medido según la norma DIN 53292). Es por ello un objetivo llevar la adhesividad entre la capa de cubrimiento y la capa de espuma a un nivel lo más alto posible al mismo tiempo que la cantidad menor posible de adhesivo utilizado.

Se ha encontrado sorprendentemente que el objetivo según la invención se consigue mediante un procedimiento para la fabricación de un elemento compuesto de espuma que comprende las etapas de:

- 50 A) puesta a disposición de una capa de cubrimiento;
- B) aplicación de una capa de adhesivo sobre la capa de cubrimiento, comprendiendo la capa de adhesivo un isocianato modificado;
- C) aplicación de una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato sobre la capa de adhesivo,

55 caracterizado porque el isocianato modificado en la capa de adhesivo presenta en la aplicación un contenido de grupos isocianato libres de  $\geq 10\%$  a  $\leq 29\%$ , preferiblemente de  $\geq 10\%$  a  $\leq 25\%$ .

Los datos de contenido de grupos isocianato libres se realizan respectivamente en porcentaje en peso respecto a la cantidad de isocianato utilizado.

5 Se ha encontrado que mediante el empleo de un isocianato modificado según la invención como adhesivo, podía mejorarse la adhesión de la espuma a la capa de cubrimiento frente a sistemas conocidos. Particularmente, el uso de isocianatos modificados en forma de prepolímeros, es decir sistemas de un componente según la terminología habitual, posibilita evitar relaciones de mezcla insuficientes en el empleo de sistemas de dos componentes. Los sistemas adhesivos mezclados insuficientemente conducirían a la formación de ampollas o de puntos de rotura controlada en el material compuesto. Ventajosamente, el uso de isocianatos modificados en forma de prepolímeros posibilita también una humectación superficial de la capa de cubrimiento.

10 Los elementos compuestos de espuma fabricados según la invención son particularmente adecuados como elementos termoaislantes.

15 La etapa A) del procedimiento según la invención se refiere a la puesta a disposición de una capa de cubrimiento. Esta puede realizarse en instalaciones de producción continuas, por ejemplo, mediante el devanado de una capa de cubrimiento enrollada de una bobina. El tipo de capa de cubrimiento no está limitado en principio, pudiendo usarse preferiblemente los materiales utilizados habitualmente en el campo del aislamiento térmico para las capas de cubrimiento. El grosor de la capa de cubrimiento puede ascender por ejemplo de  $\geq 200 \mu\text{m}$  a  $\leq 5 \text{ mm}$ , preferiblemente de  $\geq 300 \mu\text{m}$  a  $\leq 2 \text{ mm}$  y con especial preferencia de  $\geq 400 \mu\text{m}$  a  $\leq 1 \text{ mm}$ .

20 En la etapa B), se aplica una capa de adhesivo que comprende isocianato modificado sobre la capa de cubrimiento proporcionada. La aplicación puede realizarse con técnicas habituales como, por ejemplo, pulverización o rodillos. Los isocianatos modificados preferidos incluyen: isocianatos modificados con urea, isocianatos modificados con biuret, isocianatos modificados con uretano, isocianatos modificados con isocianurato, isocianatos modificados con alofanato, isocianatos modificados con carbodiimida, isocianatos modificados con uretdiona e isocianatos modificados con uretonimina. Dichos isocianatos modificados están disponibles comercialmente y se fabrican mediante reacción de un isocianato con una cantidad menor que la estequiométrica de un compuesto reactivo con isocianato o consigo mismos. Por ejemplo, pueden fabricarse respectivamente isocianatos modificados con urea y uretano mediante reacción de diisocianatos o poliisocianatos con cantidades pequeñas de agua o de una diamina o con un glicol. Los isocianatos modificados con carbodiimida, uretonimina e isocianurato se fabrican mediante reacción de intercambio de isocianatos consigo mismos en presencia de catalizadores adecuados.

25 Se prefiere especialmente como isocianato modificado un isocianato modificado con carbodiimida o modificado con uretano.

30 Como isocianato modificado es muy especialmente preferido un isocianato modificado con uretano. Un isocianato modificado con uretano puede designarse también como prepolímero de poliuretano. El término "prepolímero" se entiende en este sentido en su significado habitual. El término "prepolímero de poliuretano" designa particularmente intermedios reactivos en la reacción de isocianatos hasta polímeros de poliuretano. Se fabrican mediante la reacción de un componente polioliol con un exceso de un componente isocianato.

35 Preferiblemente, se selecciona el componente isocianato del grupo compuesto por tetrametilendiisocianato, metilpentametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, dodecetilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-diciclohexilpropano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, 1,3- y 1,4-diisocianatometilbenceno, así como mezclas compuestas por estos compuestos. Se prefiere especialmente el componente isocianato difenilmetanodiisocianato.

El grosor de la capa de adhesivo puede ascender preferiblemente de  $\geq 200 \mu\text{m}$  a  $\leq 5 \text{ mm}$ , preferiblemente de  $\geq 300 \mu\text{m}$  a  $\leq 2 \text{ mm}$  y con especial preferencia de  $\geq 400 \mu\text{m}$  a  $\leq 1 \text{ mm}$ .

45 El empleo de isocianatos modificados como adhesivo permite interrupciones de la producción de elementos compuestos de espuma sin producir así una alta cantidad de desecho. Aunque el adhesivo convencional basado en sistemas de dos componentes deja de reaccionar después de un corto tiempo, los adhesivos modificados son reactivos latentes. Ventajosamente, puede detenerse por tanto la producción de elementos compuestos de espuma, en caso de aparecer problemas en el proceso de producción, sin tener que desechar grandes cantidades de material.

50 En la etapa C), se aplica a la capa de adhesivo una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato. También esto puede realizarse en una instalación de producción continua. Esta capa puede presentar, por ejemplo, un grosor de  $\geq 2 \text{ cm}$  a  $\leq 25 \text{ cm}$ , de  $\geq 5 \text{ cm}$  a  $\leq 23 \text{ cm}$  y preferiblemente de  $\geq 12 \text{ cm}$  a  $\leq 20 \text{ cm}$ . Pueden mezclarse los componentes de reacción solo inmediatamente antes de la aplicación en un cabezal de mezclado y aplicarse la mezcla de reacción que conduce a espuma inmediatamente a la capa de adhesivo. Como alternativa, puede aplicarse la capa de espuma lista, por ejemplo depositarse. Particularmente, es ventajoso el empleo de espumas que comprenden poliisocianurato o predominantemente poliisocianurato, ya que estas poseen también con un contenido reducido de agentes ignífugos unas buenas propiedades ignífugas.

- Para la fabricación de la capa de espuma, se tienen en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y particularmente aromáticos habituales. Se usan preferiblemente diisocianato de toluileno (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y particularmente mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenilenoipolimetilenoipoliisocianatos (MDI bruto). Se tienen en cuenta como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en general, aquellos que portan en la molécula dos o más grupos reactivos seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH<sub>2</sub> y grupos CH ácidos como grupos β-diceto. Preferiblemente, se utilizan polieteroles y/o poliesteroles, prefiriéndose los polieterpolioles. El índice de hidroxilo de los polieteroles y/o poliesteroles usados asciende preferiblemente a 25 a 800 mg de KOH/g, las masas moleculares son generalmente mayores de 400 g/mol.
- Según la invención, el isocianato modificado de la capa de adhesivo presenta en la aplicación una cantidad de grupos isocianato libres de  $\geq 10\%$  a  $\leq 29\%$ , preferiblemente de  $\geq 10\%$  a  $\leq 25\%$ . El contenido de grupos isocianato ha de entenderse aquí cuando la capa de adhesivo no se ha puesto en contacto todavía con la capa de espuma. Con especial preferencia, el contenido de grupos isocianato libres se encuentra en el intervalo de  $\geq 12\%$  a  $\leq 20\%$ . Puede determinarse mediante la norma DIN 53.185. El dato de contenido de grupos isocianato libres indica el contenido en el momento de aplicación sobre la capa de cubrimiento.
- En una forma de realización preferida, la capa de espuma, por la que generalmente debe entenderse también la espuma de la capa de espuma, presenta una estructura de celdas cerradas de  $\geq 85\%$  a  $\leq 100\%$ , preferiblemente de  $\geq 90\%$  a  $\leq 100\%$ , determinándose la estructura de celdas cerradas según la norma DIN ISO 4590. Preferiblemente, la capa de espuma presenta un diámetro celular medio según la norma ASTM 3576-77 de  $\geq 10\ \mu\text{m}$  a  $\leq 600\ \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $\geq 50\ \mu\text{m}$  a  $\leq 400\ \mu\text{m}$ .
- En el procedimiento según la invención, puede aplicarse después de la etapa C) a la capa de espuma otra capa de adhesivo como se describe en la etapa B) y a continuación otra capa de cubrimiento como se describe en la etapa A). Se obtiene entonces un elemento compuesto de espuma dotado de una capa de cubrimiento por ambos lados. El procedimiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una instalación de doble cinta convencional.
- En una forma de realización del procedimiento según la invención, el material de la capa de cubrimiento comprende aluminio, acero, asfalto, papel, tela no tejida mineral, tela no tejida que comprende fibras orgánicas, planchas de plástico, láminas de plástico y/o planchas de madera. Se prefiere particularmente que la capa de cubrimiento sea de aluminio metálico o acero. El aluminio o el acero pueden estar así recubiertos. Los isocianatos modificados utilizados según la invención, especialmente isocianatos modificados con uretano, conducen a una adhesión especialmente buena particularmente entre espuma de poliisocianurato y capa de cubrimiento de aluminio o capa de cubrimiento de acero.
- En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el isocianato modificado con uretano de la capa de adhesivo es obtenible a partir de la reacción de difenildiisocianato monomérico y/o polimérico con un polieterpoliol que presenta una funcionalidad media de  $\geq 2$  a  $\leq 8$ , preferiblemente de  $\geq 3$  a  $\leq 8$ , con especial preferencia de  $\geq 3$  a  $\leq 6$ . Preferiblemente, el polieterpoliol presenta un contenido de grupos hidroxilo secundarios de  $\geq 50\%$  a  $\leq 100\%$  en moles. Por ejemplo, puede utilizarse una mezcla de difenilmetanodiisocianato monomérico y difenilmetanodiisocianato polimérico con proporciones cuantitativas de  $\geq 5\%$  a  $\leq 15\%$  en peso del isómero 2,4', de  $\geq 75\%$  a  $\leq 85\%$  en peso del isómero 4,4', así como de  $\geq 5\%$  a  $\leq 15\%$  en peso de un MDI polimérico con una viscosidad a 25 °C de entre  $\geq 100\ \text{mPas}$  y  $\leq 300\ \text{mPas}$ . A este respecto, los datos de proporciones porcentuales en peso suman  $\leq 100\%$  en peso. El componente polieterpoliol puede fabricarse, por ejemplo, mediante la adición de óxido de propileno y óxido de etileno a glicerina como molécula iniciadora. La proporción de óxido de propileno puede ascender ventajosamente a  $\geq 80\%$  a  $\leq 95\%$  en peso y la proporción de óxido de etileno puede ascender ventajosamente a  $\geq 5\%$  a  $\leq 20\%$  en peso. La proporción de grupos hidroxilo secundarios en el polieterpoliol puede encontrarse con especial preferencia también en el intervalo de  $\geq 60\%$  a  $\leq 80\%$  en moles.
- Preferiblemente, se aplica la capa de adhesivo según el procedimiento según la invención sobre la capa de cubrimiento en una cantidad de  $\geq 20\ \text{g/m}^2$  a  $\leq 50\ \text{g/m}^2$ . Esto representa, respecto a procedimientos conocidos, una reducción de la cantidad necesaria de capa de adhesivo. Sorprendentemente, se ha encontrado además que en el procedimiento según la invención se consigue una adhesión óptima cuando la cantidad de capa de adhesivo aplicada sobre la capa de cubrimiento se encuentra en el intervalo de  $\geq 30\ \text{g/m}^2$  a  $\leq 40\ \text{g/m}^2$  (en comparación con los resultados representados en la Tabla 2).
- En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, se calienta la capa de cubrimiento después de la aplicación de la capa de adhesivo y la mezcla de reacción para la fabricación de la capa de espuma a una temperatura de  $\geq 30\ ^\circ\text{C}$  a  $\leq 70\ ^\circ\text{C}$ , con especial preferencia de  $\geq 40\ ^\circ\text{C}$  a  $\leq 60\ ^\circ\text{C}$ , con muy especial preferencia de  $\geq 45\ ^\circ\text{C}$  a  $\leq 55\ ^\circ\text{C}$ . Mediante el calentamiento de la capa de cubrimiento, se acelera la reacción en la capa de adhesivo y se obtiene en conjunto una unión más firme.
- En otra forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la capa de espuma es obtenible a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende poliisocianato y al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por poliesterpolioles y polieterpolioles, ascendiendo en la mezcla de reacción al inicio de la reacción la relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo a  $\geq 1:1$  a  $\leq 5:1$ . Expresado con otras palabras, el

índice de esta mezcla de reacción asciende a 100 a 500. El índice puede ascender también a  $\geq 150$  a  $\leq 350$  o a  $\geq 200$  a  $\leq 300$ . A dichos índices, se obtienen predominantemente espumas de poliisocianurato a las que, como ya se ha citado, les basta con cantidades pequeñas de agente ignífugo y pueden unirse no obstante fuertemente mediante el procedimiento según la invención con capas de cubrimiento, particularmente capas de cubrimiento de aluminio. La espuma de poliisocianurato es preferiblemente una espuma dura, definida mediante su tensión por compresión a 10 % de compresión de  $\geq 100$  kPa a  $\leq 300$  kPa. Esta tensión por compresión o resistencia a la compresión puede determinarse según la norma DIN 53421/DIN EN ISO 604. Puede encontrarse también en el intervalo de  $\geq 150$  kPa a  $\leq 250$  kPa o de  $\geq 180$  kPa a  $\leq 280$  kPa.

Preferiblemente, en el procedimiento según la invención la densidad aparente de la capa de espuma asciende a  $\geq 25$  g/l a  $\leq 48$  g/l, con especial preferencia a  $\geq 35$  g/l a  $\leq 45$  g/l. La densidad aparente de la capa de espuma se determina mediante la norma ISO 845. En una forma de realización muy especialmente preferida, la densidad aparente de la capa de espuma asciende a  $\geq 37$  g/l a  $\leq 42$  g/l, más preferiblemente a  $\geq 39$  g/l a  $\leq 40$  g/l. Independientemente de esto, es además también posible que la capa de espuma, por la que se debe entender también la espuma de la capa de espuma, presente una estructura de celdas cerradas de  $\geq 85$  % a  $\leq 100$ %, preferiblemente de  $\geq 90$  % a  $\leq 100$ %, determinándose la estructura de celdas cerradas según la norma DIN ISO 4590. Además, la capa de espuma presenta preferiblemente un diámetro medio de celda según la norma ASTM 3576-77 de  $\geq 10$   $\mu\text{m}$  a  $\leq 600$   $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de  $\geq 50$   $\mu\text{m}$  a  $\leq 400$   $\mu\text{m}$ .

La presente invención se refiere además al uso de un isocianato modificado con un contenido de grupos isocianato libres de  $\geq 10$  a  $\leq 29$  %, preferiblemente de  $\geq 10$  a  $\leq 25$  %, con especial preferencia de  $\geq 12$  a  $\leq 20$  % como adhesivo en la fabricación de elementos compuestos de espuma. Se han descrito anteriormente ya los detalles del isocianato modificado, así que puede hacerse referencia a ellos en su totalidad.

En una forma de realización del uso según la invención, el isocianato modificado con uretano es obtenible a partir de la reacción de difenilmetanodiisocianato monomérico y/o polimérico con un polieterpoliol que presenta una funcionalidad media de  $\geq 2$  a  $\leq 8$ , preferiblemente de  $\geq 2$  a  $\leq 6$ , con especial preferencia de  $\geq 2$  a  $\leq 3$ . Respecto a los detalles, se hace también referencia aquí a lo descrito anteriormente.

### **Ejemplos**

La presente invención se describe detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de isocianato modificado

Se hizo reaccionar con agitación durante 2 horas a 95 °C una mezcla de 527,0 g de un isocianato de 10,0 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 80,0 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y 10,0 % en peso de un MDI polimérico de viscosidad 200 mPa s a 25 °C con 472,0 g de un polieterpoliol de un índice de OH de 46 mg de KOH/g, preparado mediante la adición de 90 % en peso de óxido de propileno y 10 % en peso de óxido de etileno a glicerina como molécula iniciadora con grupos hidroxilo predominantemente secundarios. El contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 15,3 %. La viscosidad a 25 °C ascendía a 1600 mPas.

Ejemplo 2:

La preparación del isocianato modificado se realizó según el ejemplo 1. Se hicieron reaccionar 483,0 g de la mezcla de isocianato del ejemplo 1 con 347,0 g de un polieterpoliol de un índice de OH de 28 mg de KOH/g, preparado mediante la adición de 81 % en peso de óxido de propileno y 19 % en peso de óxido de etileno a sorbita como iniciador con grupos hidroxilo predominantemente primarios. El contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 18,0 %. La viscosidad a 25 °C ascendía a 1100 mPas.

Ejemplo 3:

La preparación del isocianato modificado se realizó según el ejemplo 1. Se hicieron reaccionar 450,0 g de la mezcla de isocianato del ejemplo 1 con 550,0 g del polieterpoliol del ejemplo 1. El contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 12,1 %. La viscosidad a 25 °C ascendía a 3856 mPas.

Ejemplo 4:

La preparación del isocianato modificado se realizó según el ejemplo 1. Se hicieron reaccionar 700,0 g de la mezcla de isocianato del ejemplo 1 con 300,0 g del polieterpoliol del ejemplo 1. El contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 21,1 %. La viscosidad a 25 °C ascendía a 425 mPas.

Ejemplo 4A:

La preparación del isocianato modificado se realizó según el ejemplo 1. Se hicieron reaccionar 700,0 g de un 4,4'-diisocianatodifenilmetano carbodiimidado con un contenido de NCO de 29,5 % así como un contenido de carbodiimida de 23 % y 300 g de un polieterpoliol de índice de OH 46, preparado mediante la adición de 90 % en peso de óxido de propileno y 10 % en peso de óxido de etileno a glicerina como iniciador con grupos OH

predominantemente secundarios. El contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 19,5 %. La viscosidad a 25 °C ascendía a 635 mPas.

Ejemplo 5 (comparativo):

- 5 Se añadieron gota a gota 100 g de una mezcla de isocianato del ejemplo 1 a 1547,0 g de un polieterpoliol de índice de OH 56 mg de KOH/g, preparado mediante la adición de 100 % en peso de óxido de propileno a etilenglicol como iniciador, y se calentó la mezcla de reacción durante 2 h a 95 °C. No son ya detectables grupos NCO libres. La viscosidad a 25 °C ascendía a 5497 mPas.

Ejemplo 6: Preparación de isocianato modificado

- 10 Se hizo reaccionar con agitación durante 2 horas a 95 °C una mezcla de 2640,0 g de la mezcla de isocianato del ejemplo 1 con 360,0 g del polieterpoliol del ejemplo 1. El contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 27,8 %. La viscosidad a 25 °C ascendía a 96 mPas.

Ejemplo 7: Preparación de isocianato modificado

- 15 Se hizo reaccionar con agitación durante 2 horas a 95 °C una mezcla de 969,0 g de la mezcla de isocianato del ejemplo 1 con 2031,0 g del polieterpoliol del ejemplo 1. El contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 7,8 %. La viscosidad a 25 °C ascendía a 134911 mPas.

Ejemplos 8 a 16:

Se aplicó la composición de adhesivo correspondiente a una chapa de aluminio precalentada a 40 °C con un dispositivo como se describe en el documento EP 1.593.438 A2. Las cantidades utilizadas respectivamente de adhesivo se dan en la Tabla 1.

- 20 A continuación, se aplicó a la misma una espuma de poliisocianurato de la siguiente composición:

Componente A:

- 39 partes de polieteresterol 1 de anhídrido del ácido ftálico, dietilenglicol y etilenglicol con una funcionalidad de 2, un índice de hidroxilo de 310 mg de KOH/g;
- 25 15,7 partes de polieterol 1 de propilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno con una funcionalidad de 2 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g;
- 12 partes de polieterol 2 de azúcar, etilenglicol y óxido de propileno con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 380 mg de KOH/g;
- 25 partes de agente ignífugo 1 (fosfato de triscloroisopropilo, TCPP);
- 5 partes de estabilizador 1 (estabilizador que contiene silicona);
- 30 3,5 partes de catalizador 1 (catalizador de PIR, sal de un ácido carboxílico);
- 2,5 partes de poliesterol 1 (de anhídrido del ácido ftálico y dietilenglicol);
- 2,5 partes de catalizador 2 (catalizador de poliuretano que contiene amina);
- agente de expansión 1 (n-pentano), agente de expansión 2 (agua);

Componente B:

- 35 Desmodur 44V70L (MDI polimérico, obtenible de Bayer Material Science AG)

- Se ensayó la adhesividad de acuerdo con la norma DIN 53292. La práctica se diferencia a este respecto del ensayo de tracción perpendicular al plano de la capa de cubrimiento según la norma DIN 53292-82 por los distintos grosores de muestra y el número de capas de cubrimiento. El ensayo según la norma DIN 53292-82 se basa en el grosor total de las capas de cubrimiento. A este respecto, la zona más débil de la muestra global determina el lugar de rotura.
- 40 Por otro lado, el ensayo de adhesión permite en la variación aquí descrita una valoración lateral de la adhesión.

Para la extracción de muestras, se recorta por tanto un elemento compuesto perpendicularmente a las capas de cubrimiento. En la medida se usan muestras c cuya longitud lateral asciende a 50 mm y su altura de muestra a 15 mm (incluyendo la capa de cubrimiento). Se ensayó igualmente la formación de ampollas después de acondicionamiento a 105 °C durante 1 h.

45

Tabla 1: Variación del adhesivo utilizado

Ejemplo	Adhesivo según el ejemplo	Cantidad de aplicación (g/m <sup>2</sup> )	Adhesión (N/mm <sup>2</sup> ) sobre el lado inferior	Formación de ampollas
8	1	50	0,22	No
9	2	50	0,23	No
10	3	50	0,24	No
11	4	50	0,21	No
12	4A	50	0,23	No
13 (comp.)	5	50	- <sup>1)</sup>	Presencia
14	6	45	0,21	No
15 (comp.)	7	- <sup>2)</sup>	- <sup>2)</sup>	- <sup>2)</sup>
16 (comp.)	MDI polimérico <sup>3)</sup>	50	Sin adhesión <sup>4)</sup>	- <sup>4)</sup>

1) No medido a causa de la aparición de formación de ampollas

2) Prepolímero no aplicable debido a la viscosidad demasiado alta

3) Se utilizó como adhesivo Desmodur 44V70L (MDI polimérico, obtenible en Bayer Material Science AG, cuyo contenido determinado de grupos isocianato libres ascendía a 31,0 %).

4) No se estableció adhesión, inmediatamente después del espumado y también 24 h después del espumado se separó la capa de cubrimiento de la espuma de poliisocianurato sin adhesión mensurable.

Comp. = comparativo

5 Se observó además que en el sistema según la invención, después de almacenamiento en caliente del elemento compuesto de espuma a 105 °C durante 1 hora, la zona límite entre espuma y capa de cubrimiento en la zona de la capa de cubrimiento inferior estaba exenta de ampollas. Cuando no se utilizó adhesivo o con un mezclado insuficiente de los adhesivos de dos componentes, se llegó durante el almacenamiento en caliente en la zona de la capa de cubrimiento inferior a una formación de ampollas indeseada.

Ejemplos 17 a 22:

10 El isocianato modificado según el ejemplo 1 se usó como adhesivo y se varió la cantidad utilizada de adhesivo. La composición de adhesivo se aplicó sobre una chapa de aluminio precalentada a 40 °C con un dispositivo como se describe en el documento EP 1.593.438 A2. La cantidad utilizada de adhesivo se da como en la Tabla 2.

A continuación, se aplicó sobre la misma una espuma de poliuretano de la siguiente composición:

Componente A:

15 31 partes de polieteresterpoliol 1 de anhídrido del ácido ftálico, dietilenglicol, sorbita y óxido de propileno con una funcionalidad de 5 y un índice de hidroxilo de 435 mg de KOH/g.

10 partes de poliesterpoliol 1 de anhídrido del ácido ftálico, ácido adípico, ácido oleico y trimetilolpropano con una funcionalidad de 6,2 y un índice de hidroxilo de 370 mg de KOH/g;

7 partes de polieterpoliol 1 de trimetilolpropano y óxido de propileno con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 380 mg de KOH/g;

20 3 partes de polieterpoliol 2 de toluoildiamina y óxido de etileno y óxido de propileno con una funcionalidad de 4 y un índice de hidroxilo de 420 mg de KOH/g;

12 partes de polieterpoliol con proporciones de halógeno de dibromobutenodiol y epiclorhidrina con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 235 mg KOH/g;

31 partes de agente ignífugo 1 (fosfato de triscloroisopropilo, TCPP);

## ES 2 450 917 T3

3,5 partes de glicerina;

2 partes de OS 340 (estabilizador que contiene silicona, obtenible en Bayer Material Science AG);

2,5 partes de Desmorapid 1792 (catalizador de PIR, sal de ácido carboxílico, obtenible en Bayer Material Science AG);

5 3,5 partes de Desmorapid VP 1221 VN (catalizador de poliuretano que contiene amina, obtenible en Bayer Material Science AG);

agente de expansión 1 (n-pentano)

agente de expansión 2 (agua);

Componente B:

10 Desmodur 44V70L (MDI polimérico, obtenible en Bayer Material Science AG)

Se ensayó la adhesividad como se ha descrito anteriormente.

Tabla 2. Variación de la cantidad de adhesivo (prepolímero según el ejemplo 1)

Ejemplo	Adhesivo según el	Cantidad de aplicación (g/m <sup>2</sup> )	Adhesión (N/mm <sup>2</sup> ) sobre el lado inferior
17	Ejemplo 1	25	0,39
18	Ejemplo 1	30	0,42
19	Ejemplo 1	32	0,58
20	Ejemplo 1	40	0,45
21	Ejemplo 1	45	0,40



**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de un elemento compuesto de espuma que comprende las etapas de:
    - A) puesta a disposición de una capa de cubrimiento;
    - B) aplicación de una capa de adhesivo sobre la capa de cubrimiento, comprendiendo la capa de adhesivo un isocianato modificado;
    - C) aplicación de una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato sobre la capa de adhesivo,
- caracterizado porque el isocianato modificado en la capa de adhesivo presenta en la aplicación un contenido de grupos isocianato libres de  $\geq 10\%$  a  $\leq 29\%$ .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el isocianato modificado en la capa de adhesivo presenta en la aplicación un contenido de grupos isocianato libres de  $\geq 10\%$  a  $\leq 25\%$ .
  3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de la capa de cubrimiento comprende aluminio, acero, asfalto, papel, tela no tejida mineral, tela no tejida que comprende fibras orgánicas, planchas de plástico, láminas de plástico y/o planchas de madera.
  4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el isocianato modificado es un isocianato modificado seleccionado del grupo compuesto por isocianatos modificados con urea, isocianatos modificados con biuret, isocianatos modificados con uretano, isocianatos modificados con isocianurato, isocianatos modificados con alofanato, isocianatos modificados con carbodiimida, isocianatos modificados con uretdiona e isocianatos modificados con uretonimina.
  5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el isocianato modificado es un isocianato modificado con carbodiimida o modificado con uretano.
  6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el isocianato modificado con uretano en la capa de adhesivo es obtenible a partir de la reacción de difenilmetanodiisocianatodiisocianato monomérico y/o polimérico con un polieterpoliol, teniendo el polieterpoliol una funcionalidad media de  $\geq 2$  a  $\leq 8$ .
  7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de adhesivo se aplica sobre la capa de cubrimiento en una cantidad de  $\geq 20\text{ g/m}^2$  a  $\leq 50\text{ g/m}^2$ .
  8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de adhesivo se aplica sobre la capa de cubrimiento en una cantidad de  $\geq 30\text{ g/m}^2$  a  $\leq 40\text{ g/m}^2$ .
  9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de espuma es obtenible a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende poliisocianatos y al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por poliesterpolioles y polieterpolioles, en el que en la mezcla de reacción al inicio de la reacción la relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo asciende a  $\geq 1:1$  a  $\leq 5:1$ .
  10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la densidad aparente de la capa de espuma asciende a  $\geq 25$  a  $\leq 48\text{ g/l}$ .
  11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa A) el material de la capa de cubrimiento comprende aluminio, acero, papel, planchas de plástico, láminas de plástico y/o planchas de madera, en la etapa B) la capa de adhesivo es un isocianato modificado con uretano obtenible a partir de la reacción de difenilmetanodiisocianato monomérico y/o polimérico con un polieterpoliol, y en el que la capa de adhesivo se aplica sobre la capa de cubrimiento en una cantidad de  $\geq 20\text{ g/m}^2$  a  $\leq 50\text{ g/m}^2$ .
  12. Uso de un isocianato modificado con un contenido de grupos isocianato libres de  $\geq 10\%$  a  $\leq 29\%$  como adhesivo entre la capa de cubrimiento y la capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato en la fabricación de elementos compuestos de espuma.
  13. Uso según la reivindicación 12, en el que el isocianato modificado es un isocianato modificado seleccionado del grupo compuesto por isocianatos modificados con urea, isocianatos modificados con biuret, isocianatos modificados con uretano, isocianatos modificados con isocianurato, isocianatos modificados con alofanato, isocianatos modificados con carbodiimida, isocianatos modificados con uretdiona e isocianatos modificados con uretonimina.
  14. Uso según la reivindicación 12, en el que el isocianato modificado es un isocianato modificado con carbodiimida o modificado con uretano.

15. Uso según la reivindicación 14, en el que el isocianato modificado con uretano es obtenible a partir de la reacción de difenilmetanodiisocianato monomérico y/o polimérico con un polieterpoliol que presenta una funcionalidad media de  $\geq 2$  a  $\leq 8$ .