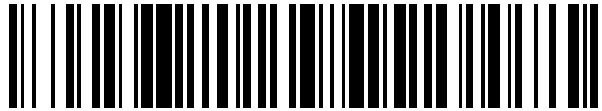


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 860**

51 Int. Cl.:

C08G 18/30 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11806078 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2655465**

54 Título: **Adhesivos de poliuretano con bajo calor de combustión superior y paneles aislantes montados con tales adhesivos**

30 Prioridad:

26.12.2010 US 201061427193 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

PONCET, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 531 860 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

Adhesivos de poliuretano con bajo calor de combustión superior y paneles aislantes montados con tales adhesivos

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. n.º 61/427.193 presentada el 26 de agosto de 2010.

5 Esta invención se refiere a adhesivos de poliuretano con bajo calor de combustión superior, y a laminados tales como paneles aislantes montados con tales adhesivos.

Los paneles aislantes se utilizan ampliamente para proporcionar aislamiento térmico a casas, edificios, instalaciones de almacenamiento en frío, barcos y otras construcciones. Una clase de paneles aislantes son los paneles aislantes de cerámica. Estos paneles contienen una capa de una cerámica fibrosa, tal como fibra de vidrio, lana mineral y similares, que se adhiere a capas opuestas sobre uno o ambos lados. La capa de cerámica fibrosa se adhiere usualmente a la capa opuesta, a través de un adhesivo de poliuretano que contiene una carga mineral particulada. Ejemplos de dichos adhesivos de poliuretano se describen en la solicitud de patente publicada de EE.UU. n.º 2005-0080218. Estos adhesivos son generalmente sistemas adhesivos de dos partes que incluyen un componente de poliisocianato y un componente de polioliol. Las formulaciones comercialmente exitosas se han basado en aceite de ricino. Los adhesivos basados en aceite de ricino tienden a tener muy buenas propiedades adhesivas.

Debido a que la seguridad contra incendios constituye una preocupación importante, muchas jurisdicciones han promulgado normas relacionadas con el comportamiento ignífugo de los paneles. Una de dichas normas es la Euroclass A2. Esta norma establece un límite en el calor de combustión superior para ciertos materiales de construcción y para sus componentes constituyentes. Las capas de adhesivo utilizadas en esos materiales de construcción deben exhibir un calor de combustión (medido según la norma EN ISO 1716) no superior a 4,0 MJ/m².

Esta restricción establece un límite práctico en el espesor de la o las capas de adhesivo que pueden aplicarse. Los adhesivos basados en aceite de ricino tienden a tener un calor de combustión algo superior al deseado. Si el calor de combustión del adhesivo llega a ser muy alto, sólo puede aplicarse una capa muy fina de adhesivo, que puede ser inadecuada para proporcionar la unión necesaria. Las capas muy finas también son más difíciles de aplicar y determinar con exactitud. Por tanto, desde la perspectiva de fabricación y resistencia del producto, es deseable que la capa de adhesivo sea lo suficientemente gruesa para poder fabricar fácilmente el producto y poder lograr una buena unión entre la capa fibrosa y la o las caras opuestas. Para lograr esto, el calor de combustión por unidad de peso del adhesivo debe ser lo más bajo posible, manteniendo a la vez una adecuada fuerza de unión y procesabilidad en un contexto de fabricación.

La principal limitación de procesamiento es la viscosidad de los componentes reactivos que forman el adhesivo de poliuretano. La viscosidad del componente de polioliol causa usualmente mayor preocupación, especialmente cuando, como suele ser el caso, éste contiene partículas de carga. Si estas viscosidades llegan a ser muy altas, los equipos de bombeo, mezclamiento y dispensación utilizados para aplicar el adhesivo, no pueden manipular los componentes fácilmente. Esto genera mezclamiento y calibrado malos o inconsistentes, lo que a su vez genera inconsistencias y altos índices de rechazo. Por tanto, los cambios que se realizan en el sistema adhesivo para reducir su calor de combustión superior no pueden generar grandes aumentos de viscosidad.

Una manera de reducir la viscosidad es a través del tamaño de partículas de la carga. Las partículas de carga más grandes tienden a reducir la viscosidad del adhesivo. Sin embargo, este enfoque está limitado por la gran tendencia de las partículas de carga más grandes a depositarse fuera del adhesivo (o sus componentes) y obstruir el mecanismo de mezclamiento y dispensación.

Otro enfoque para reducir la viscosidad es incluir un diluyente o disolvente en la formulación del adhesivo. Este enfoque no es favorable debido a que estos diluyentes o disolventes suelen ser algo volátiles en condiciones de fabricación y, por consiguiente, pueden generar problemas de mal olor o de exposición de los operarios.

Lo que se desea es un adhesivo de poliuretano que tenga un bajo calor de combustión superior, que se prepara a partir de componentes de baja viscosidad, y que forman una fuerte unión entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta. El adhesivo de poliuretano contiene, preferiblemente, poco o ningún diluyente o disolvente.

Esta invención es un sistema adhesivo de poliuretano de dos partes, que comprende

A) un componente de poliisocianato que incluye un poliisocianato aromático y

B) un componente de polioliol que incluye B-1) de 20 a 75% en peso, en base a los pesos combinados de los componentes B-1) y B-2), de un poliéter polioliol o de una mezcla de poliéter polioliol, cuyo poliéter o mezcla de poliéter polioliol tiene un promedio de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y una viscosidad de hasta 500 mPa·s a 25°C, B-2) de 25 a 80% en peso, en base a los pesos combinados de los componentes B-1) y B-2), de un poliéster diol aromático, B-3) de 0,1 a 3% por ciento de agua, y B-4) de 0 a 15% en peso de componentes reactivos frente a isocianato distintos a los componentes B-1), B-2) y B-3), además se establece que

(i) el componente A), el componente B) o ambos contienen al menos un catalizador para la reacción de los grupos isocianato con el grupo hidroxilo;

5 (ii) el poliéster diol aromático es un producto de reacción de un ácido dicarboxílico aromático, un haluro dicarboxílico aromático o un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático con dietilén glicol y un poli(etilén glicol), con un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 y una viscosidad no superior a 2.000 mPa·s a 25°C; y

(iii) el componente A), el componente B) o ambos pueden contener una carga mineral particulada, en una cantidad de hasta 65% del peso combinado de los componentes A) y B).

10 Un adhesivo curado obtenido al mezclar y curar los componentes de esta composición adhesiva de dos partes tiene un bajo calor de combustión superior. Un adhesivo sin carga (es decir, uno que no contiene carga mineral particulada) puede tener un calor de combustión superior menor que 30 mega julios (MJ) por kilogramo y más típicamente menor que 28 MJ por kilogramo. Para los fines de esta invención, el calor de combustión superior se mide en un calorímetro con bomba según EN ISO 1716, o método equivalente. Los adhesivos cargados según la invención, tienen poderes caloríficos superiores significativamente más bajos. A niveles de carga de hasta 15 aproximadamente 25-40% en peso, el adhesivo curado tiene frecuentemente un calor de combustión superior de 22 MJ por kilogramo o menos y frecuentemente menos de 18 MJ por kilogramo o incluso menos de 17 MJ por kilogramo. A niveles de carga mayores, pueden lograrse poderes caloríficos superiores incluso más bajos. Cuando los niveles de carga se aproximan a 50-65% en peso, el calor de combustión superior de la carga puede ser de 15 MJ por kilogramo o incluso más bajo.

20 Las viscosidades de Brookfield de cada uno de los componentes A) y B) son generalmente menores que 40.000 mPa·s a 20°C, incluso en ausencia de un diluyente o disolvente. Típicamente, la carga se incorpora en el componente de polioliol B), y como resultado las viscosidades del componente de polioliol B) son típicamente mucho mayores que las del componente de poliisocianato A). Cuando el componente de polioliol contiene en el intervalo de 40-55% en peso de las partículas de carga, la viscosidad es típicamente de 20.000 mPa·s o menor. Cuando el 25 componente de polioliol contiene mayores cantidades de las partículas de carga, tal como de 55-65% en peso de carga, la viscosidad tiende a estar en el intervalo de 20.000 a 35.000 mPa·s.

Las propiedades adhesivas de los adhesivos curados son estrechamente comparables a las de los sistemas adhesivos basados en aceite de ricino comercialmente disponibles (a niveles de carga comparables) con un calor de combustión superior significativamente mayor. El adhesivo de esta invención tiende a fallar más bien en un modo de 30 desgarramiento de fibra, que a través de un fallo de tipo cohesivo (es decir, rotura dentro de la capa de adhesivo) o a través de un fallo de tipo adhesivo (es decir, deslaminación procedente de la capa opuesta).

En otro aspecto, esta invención se refiere a un laminado que comprende una capa de cerámica fibrosa, una capa opuesta, y una capa adhesiva interpuesta entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta y forma una unión adhesiva entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta, en donde la capa adhesiva es un poliuretano curado 35 que se prepara mezclando el componente de poliisocianato A) y el componente de polioliol B) del sistema adhesivo de dos partes de la invención, aplicando la mezcla resultante entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta, y curando la mezcla.

Debido al bajo calor de combustión superior del adhesivo curado, puede aplicarse capas más gruesas del adhesivo permaneciendo a la vez dentro de las estructuras de las normas tales como Euroclass A2, que establece límites superiores sobre el calor de combustión por unidad de superficie específica. La posibilidad de utilizar capas de 40 adhesivo más gruesas, facilita el procesamiento y mejora la unión entre las capas de los paneles aislantes.

El componente de poliisocianato A) del sistema adhesivo, incluye al menos un poliisocianato aromático. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos incluyen 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno o mezclas de los mismos, diisocianato de 2,4'-difeníl metano, diisocianato de 4,4'-difeníl metano, isocianatos de polifenil polimetileno y 45 similares. Cualquiera de los anteriores puede modificarse con alofonato, carbodiimida, uretonimina, uretano, urea o enlaces biuret. Un poliisocianato preferido es un MDI polimérico. "MDI polimérico", significa una mezcla de MDI con isocianatos de polifenil polimetileno que contienen al menos tres grupos fenilisocianato. El poliisocianato aromático o mezclas de los mismos presentes en el componente de poliisocianato A) contiene adecuadamente de 2 a 3,5, más preferiblemente de 2,2 a 3,2 de grupos isocianato por molécula y tiene un peso equivalente por grupo isocianato de 125 a 250, preferiblemente de 125 a 140. El poliisocianato aromático o mezclas de los mismos tienen 50 preferiblemente una viscosidad inferior a 500 mPa·s a 25°C, y más preferiblemente tiene una viscosidad inferior a 200 mPa·s a 25°C. Estas viscosidades, como todas las demás mencionadas en la presente memoria, son viscosidades de Brookfield a la temperatura establecida.

El o los poliisocianatos aromáticos pueden ser el único componente del componente de poliisocianato (A). Otros 55 componentes que pueden estar presentes en el componente de poliisocianato (A) incluye uno o más catalizadores, cargas particuladas u otros aditivos opcionales que no son reactivos con grupos isocianato, como se describe más ampliamente a continuación.

5 El componente de poliol B) incluye un poliéter poliol o mezcla de poliéter poliol (B-1), cuyo poliéter poliol o mezcla de poliéter poliol tiene un promedio de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y una viscosidad de hasta 500 mPa·s a 25°C. El poliéter poliol o mezcla contienen preferiblemente uno o más polímeros o copolímeros de poli(óxido de propileno) de 70 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 30% de óxido de etileno. Tal copolímero puede ser un copolímero aleatorio o de bloques. Si es un copolímero de bloques, el óxido de etileno se polimeriza preferiblemente sobre los extremos de cadena para introducir grupos hidroxilo primarios. El poliéter poliol o mezcla tiene preferiblemente un peso molecular promedio de aproximadamente 800 a 1.500 y más preferiblemente de 800 a 1.200. Éste contiene preferiblemente un promedio de 2 a 3, más preferiblemente de 2,5 a 3, grupos hidroxilo por molécula.

10 El componente de poliol B) también incluye un poliéster diol aromático (B-2). Este poliéster diol es un producto de la reacción de un ácido dicarboxílico aromático, haluro dicarboxílico aromático o anhídrido de ácido dicarboxílico aromático con dietilén glicol y un poli(etilén glicol). La reacción puede realizarse en múltiples etapas y puede implicar la formación de uno o más compuestos intermedios cíclicos. El ácido dicarboxílico aromático es preferiblemente ácido ftálico (o haluro o anhídrido del mismo) o ácido tereftálico (o haluro o anhídrido del mismo) con dietilén glicol y un poli(etilén glicol). El contenido de aromáticos de este poliol es preferiblemente de aproximadamente 10 a 25%, más preferiblemente de 12 a 20% y aún más preferiblemente de 14 a 18%. El contenido de aromáticos es la proporción del peso del poliéster poliol aromático formada por anillos aromáticos (incluyendo los hidrógenos de los anillos). El poliéster diol aromático tiene un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 150 a aproximadamente 250, preferiblemente de aproximadamente 160 a 240 y más preferiblemente de 160 a 220. Su viscosidad es preferiblemente inferior a 1.200 mPa·s a 25°C y más preferiblemente inferior a 1.000 mPa·s.

Los componentes B-1 y B-2 están presentes en una relación en peso de 20:80 a 75:25. Una relación preferida de componente B-1 a componente B-2 es de 30:70 a 45:55.

25 La carga mineral particulada puede ser, por ejemplo, cualquiera de diversos tipos de arcilla, carbonato de calcio, óxido de calcio, talco, dióxido de titanio, óxido de hierro, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, negro de carbono, grafito y similares, o un material cerámico, tal como vidrio, nitruro de boro, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, carburo de silicio, carburo de boro, carburo de aluminio y similares.

30 El tamaño medio de partículas (d (50%)) de la carga mineral particulada está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 0,75 a 10 micrómetros y aún más preferiblemente de 1 a 5 micrómetros. La carga mineral particulada constituye preferiblemente de 30 a 45% en peso de todo el adhesivo. Las cantidades aumentadas de carga mineral particulada proporcionan la ventaja de reducir el calor de combustión superior del adhesivo, pero también aumentan la viscosidad del componente de poliol y pueden reducir la resistencia de la unión adhesiva que forman.

35 Agua (componente B-3) está presente en el componente de poliol B) para generar un gas tras la reacción con el poliisocianato y expandir la composición ligeramente a medida que se cura. Esto permite al adhesivo en curación penetrar mejor entre las fibras de un material cerámico fibroso y de ahí formar una fuerte unión. Una cantidad preferida de agua es de 0,15 a 1,0% en peso y una cantidad más preferida es de 0,2 a 0,8% en peso.

40 El componente de poliol B puede contener otros materiales reactivos frente a isocianato (componente B-4) además de los ya descritos. Sin embargo, si esos materiales están presentes, deberían estar presentes en pequeñas cantidades, tal como una cantidad inferior a 15% del peso combinado de los componentes B-1, B-2, B-3 y B-4. El componente B-4, si está presente, puede constituir hasta el 6% o hasta el 3% del peso combinado de los componentes B-1, B-2, B-3 y B-4. El componente de poliol B está preferiblemente desprovisto de materiales del componente B-4.

45 Un catalizador para la reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo (que incluyen agua) está presente en el componente de poliisocianato A), el componente de poliol B) o en ambos. El catalizador se incluye preferiblemente en el componente de poliol B). Catalizadores adecuados incluyen compuestos de amina terciaria y compuestos organometálicos, en especial carboxilatos de estaño y compuestos de estaño tetravalente. Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano), éter bis(dimetilaminoetilico), éter bis(2-dimetilaminoetilico), 4,4'-(oxidi-2,1-etanodiol)bis morfolina, trietilendiamina, pentametildietilentríamina, dimetilciclohexilamina, N-cetil-N,N-dimetilamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetilaminometil-N-metiletanolamina, éter N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetilico), N,N-bis(3-dimetilaminopropil)N-isopropanolamina, (N,N-dimetil)amino-etoxietanol, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, éter N,N-dimorfolinodietílico, N-metilimidazol, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilaminobis(propilamina), éter (dimetil(aminoetoxietil))(dimetilamina)etilico, tris(dimetilaminopropil)amina, dicitlohexilmetilamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etilénpiperidina y metilhidroxietilpiperazina. Ejemplos de catalizadores de estaño adecuados incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimercapturo de dibutil estaño, dialquilmercapto ácidos de dialquil estaño, óxido de dibutil estaño, dimercapturo de dimetil estaño, diisooctilmercaptoacetato de dimetilestaño y similares.

Los componentes de poliisocianato y/o de polioliol de la composición adhesiva pueden contener otros componentes opcionales, tales como tensioactivos, agentes humectantes, colorantes, biocidas, conservantes y similares. Puede omitirse cualquiera o todos estos componentes. La composición adhesiva contiene preferiblemente como máximo pequeñas cantidades (no más de 5% en peso, preferiblemente no más de 2% en peso, aún más preferiblemente no más de 0,5% en peso) de compuestos orgánicos no-reactivos con un peso molecular inferior a 1.000. Por "no-reactivos" se entiende los materiales que no reaccionan, o bien con grupos hidroxilo o bien con grupos isocianato, bajo las condiciones de la reacción de curado.

La composición adhesiva de la invención se utiliza para unir sustratos, mezclando los componentes de polioliol e isocianato, aplicando la mezcla entre los sustratos y luego curando la mezcla. Los métodos convencionales para mezclar, aplicar y curar los adhesivos de poliuretano de dos partes son completamente adecuados para utilizar con esta invención, y no se necesita ningún aparato ni condiciones de curado especiales. La composición adhesiva se curará a temperatura ambiente; Sin embargo, pueden aplicarse temperaturas elevadas para acelerar el curado. Los componentes de polioliol e isocianato deberían mezclarse en relaciones que proporcionen un índice de isocianato de 70 a 200, preferiblemente de 90 a 130 y más preferiblemente de aproximadamente 100 a 125. El índice de isocianato es igual a 100 veces la relación de los grupos hidroxilo en el componente de polioliol con respecto a los grupos isocianato en el componente de isocianato.

La composición adhesiva de la invención es útil para fabricar paneles aislantes. Estos paneles son laminados que comprenden una capa de cerámica fibrosa, una capa opuesta, y una capa adhesiva interpuesta entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta, y que forma una unión adhesiva entre las mismas. En la mayoría de los casos, los paneles tienen una estructura de tipo sándwich en la que la capa de cerámica fibrosa forma un núcleo que se posiciona entre dos capas opuestas, cada una de las cuales se fija a la capa de cerámica fibrosa a través de una capa de adhesivo. Una composición adhesiva curada según esta invención, constituye la capa o capas adhesivas que fijan la o las capas opuestas a la capa de cerámica fibrosa.

La capa de cerámica fibrosa se elabora con fibras de un material inorgánico. Las fibras pueden estar en forma aleatoria, enmarcada, tejidas o de otra manera conformadas en una capa o tapete. Las fibras pueden estar hechas de, por ejemplo, vidrio, carbono, amianto, un material de aluminosilicato, u otro material inorgánico. Una capa de cerámica fibrosa preferida es una capa de la denominada lana mineral o lana de roca (también a veces denominada lana de escoria). Las fibras pueden tener un diámetro de aproximadamente 0,5 a 50 μm , más preferiblemente de 1 a aproximadamente 25 μm . Puede estar presente un aglutinante para mantener las fibras juntas dentro de la masa. La capa de cerámica fibrosa proporciona características de aislamiento térmico a un panel de aislamiento, en virtud de contener un significativo volumen vacío que se llena normalmente con aire, aunque puede llenarse con otro gas. Una capa de cerámica fibrosa preferida tiene un volumen vacío de al menos 50% y al menos 90%. La capa de cerámica fibrosa tiene adecuadamente una densidad de 2 a aproximadamente 8 libras por pie cúbico (de 32 a 148 kg/m^3).

El espesor de la capa de cerámica fibrosa es típicamente de aproximadamente 6 a 300 mm, más típicamente de 20 a aproximadamente 300 mm y aún más típicamente de 100 a 200 mm.

Puede utilizarse una amplia variedad de materiales estructurales, funcionales o decorativos como capa o capas opuestas en un panel de aislamiento. Pueden utilizarse metales, tales como acero galvanizado, aluminio y similares. También son útiles láminas, papel, diversos materiales poliméricos, madera y otros materiales. Las capas opuestas sobre lados opuestos de un panel de aislamiento pueden fabricarse de diferentes materiales.

El bajo calor de combustión superior del adhesivo curado permite, en cierto modo, que las capas adhesivas más gruesas sean aplicadas en estos paneles de aislamiento, comparado con adhesivos con un calor de combustión superior más elevado. El espesor de la capa adhesiva puede aumentarse en 10 a 20%, utilizando la composición adhesiva de esta invención. Un panel de aislamiento que lleva como mucho de 220 a 300, preferiblemente de 235 a 260 gramos por metro cuadrado de un adhesivo curado según la invención, suele cumplir la norma Euroclass A2 para materiales de construcción no para suelos.

Naturalmente que pueden utilizarse menores cantidades del adhesivo si se obtiene una adecuada unión, y pueden utilizarse mayores cantidades de adhesivo si su calor de combustión superior es especialmente bajo, o si no es necesario cumplir la norma Euroclass A2.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1 y muestras comparativas A-D

La Muestra comparativa A se preparó a partir de un componente de polioliol que contenía 32% de aceite de ricino, 7% de un poli(óxido de propileno) triol con un peso molecular de 450, 5% de un poli(óxido de propileno) diol con un peso molecular de 400, 1% de tripropileno glicol, 1,2% de una disolución de catalizador de amina terciaria (Dabco KTM 60, de Air Products and Chemicals), 53,55 partes de carbonato de calcio con un tamaño (d 50%) medio de partículas de 2,7 μm (Millicarb OG, de Omya UK, Ltd.) y 0,25% de agua. El componente de polioliol formulado tenía un número de hidroxilo de 133 y una viscosidad de 3.480 mPa·s a 20°C. El componente de poliisocianato era un material de MDI

ES 2 531 860 T3

polimérico con un contenido de isocianato de 31,1%, y una funcionalidad de isocianato de 2,7 y una viscosidad de 190 mPa•s.

5 Se mezclaron porciones de los componentes de polioliol y de isocianato en una relación en peso de 100:35 (110 índice de isocianato) y se curaron. Se evaluó el calor de combustión superior de una muestra del adhesivo curado, en un calorímetro con bomba según EN ISO 1716; Se encontró que el calor de combustión superior del adhesivo cargado era de aproximadamente 18,9 MJ/kilogramo. Esto se correlacionó con un calor de combustión superior de aproximadamente 31,1 MJ/kg para el adhesivo sin carga.

10 El Ejemplo 1 y las muestras comparativas B, C y D se realizaron y sometieron a ensayo de manera similar. La formulación de cada uno de estos se recoge en la Tabla 1 a continuación. La Tabla 1 también refleja la viscosidad del componente de polioliol en cada caso, y el calor de combustión superior del adhesivo curado, y el calor de combustión superior del adhesivo curado sin carga.

Tabla 1

	Denominación de la muestra				
	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Ej. 1	Comp. D
<u>Componente de Polioliol</u>					
Aceite de ricino;	32,0	0	0	0	0
Poli(óxido de propileno)triol de peso molecular 1.000		30,0	20,0	20,0	20,0
Poli(óxido de propileno)triol de peso molecular 450	448 (7,0)	9,0	0	0	0
Poli(óxido de propileno)diol de peso molecular 400	5,0	5,0	0	0	0
Poliéster polioliol aromático ramificado ¹	0	0	25,0	0	0
Poliéster diol aromático ²	0	0	0	25,00	0
Anhídrido ftálico / dietilen glicol diol ³		0	0	0	25,00
Tripropilen glicol	1,0	1,0	0	0	0
Catalizador ⁴	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Partículas de carga ⁵	53,55	53,55	53,55	53,55	53,55
Agua	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Peso equivalente	133	133	133	143	143
Viscosidad, mPa•s, 20°C	3.480	6.440	54.200	8.300	21.000
<u>Adhesivo</u>					
Índice relación polioliol / isocianato	100/35, 110	100/35, 110	100/35, 110	100/38, 110	100/38, 110
Calor de combustión superior, MJ/kilogramo (con carga)	18,9	16,75	16,1	16,0	16,2
Calor de combustión superior, MJ/kilogramo (sin carga)	31,1	27,5	26,5	26,0	26,3
Peso máximo de revestimiento ⁶ , g/m ²	212	239	248	250	247
% aumento en peso máximo de revestimiento ⁷	--	12,0%	16,7%	16,5%	17%
¹ Un poliéster polioliol aromático con funcionalidad 2,7 y peso equivalente 160. Este polioliol tiene una viscosidad de 16.000 mPa•s a 25°C. ² Un poliéster aromático con funcionalidad 2,0 y peso equivalente 180. Este polioliol es el producto de la reacción de ácido tereftálico, dietilen glicol y un poli(etilen glicol) y tiene una viscosidad de 600 mPa•s a 25°C. ³ Un poliéster de anhídrido ftálico / dietielen glicol disfuncional comercializado por Stepan Company como PS-3152, con un peso equivalente de 178 y una viscosidad de 2.700 mPa•s a 25°C. ⁴ Catalizador Dabco KTM60, de Air Products and Chemicals. ⁵ Partículas de carbonato de calcio Millcarb OG, de Omya UK, Ltd. ⁶ El Peso máximo de revestimiento de adhesivo curado que producirá un calor de combustión superior de 4,0 MJ/m ² (Norma Euroclass					

A2). El aumento en espesor del peso máximo de revestimiento que producirá un calor de combustión superior de 4,0 MJ/m², comparado con la Muestra comparativa A.

5 Como se puede observar en la Tabla 1, la sustitución de poliéter polioles y poliéster polioles por aceite de ricino da como resultado una disminución muy significativa en el calor de combustión superior del adhesivo. Además, la viscosidad de los componentes de polioliol formulados varía sustancialmente, dependiendo de la selección de los polioles constituyentes. La selección del poliéster polioliol tiene un impacto particularmente grande sobre la viscosidad del componente de polioliol. Las viscosidades del componente de polioliol de las muestras comparativas C y D son demasiado altas para procesarse fácilmente. Basándose en la combinación de baja viscosidad y bajo calor de combustión superior, se sometieron a ensayo de adhesión la Muestra comparativa B y el Ej. 1, junto con la Muestra comparativa A.

10 El ensayo de adhesión se realizó como sigue:

15 Se precalentaron los componentes de polioliol y de isocianato a aproximadamente 40°C y se mezclaron en una relación para proporcionar un índice de isocianato de 110. La mezcla resultante se aplicó como un cordón a una lámina de metal gruesa de 0,7 mm (capa opuesta) y se extendió con una paleta dentada para proporcionar un peso de revestimiento de 250 g/m². Se colocó un grueso bloque de 6 cm X 6 cm X 4 cm de lana mineral sobre la capa adhesiva. Se aplicó una presión de 100 g/cm² a la lana mineral, y se curó la capa adhesiva a 40-60°C. Cuando se curó el adhesivo, se separó manualmente la capa de lana mineral de la capa opuesta. Se evaluó el modo de fallo del adhesivo, inspeccionando visualmente las superficies del material deslaminado. El modo de fallo se caracteriza como sigue:

Fallo adhesivo entre el adhesivo y la capa opuesta (Falla);

20 Fallo adhesivo entre el adhesivo y la capa de lana mineral (Falla);

Fallo cohesivo del adhesivo (la capa de adhesivo se separa) (Falla):

Modo de desgarramiento de fibra (la capa de lana mineral se separa) (Pasa).

El anterior ensayo se realizó bajo diversas condiciones de temperatura como sigue:

25 A. Tanto la capa opuesta como la capa de adhesivo a 20°C;

B. La capa opuesta a 38°C, la capa de adhesivo a 20°C;

C. La capa opuesta a 20°C, la capa de adhesivo a 38°C; y

D. Tanto la capa opuesta como la capa de adhesivo a 38°C.

30 Excepto en casos de tipo de fallo 1 (fallo adhesivo entre el adhesivo y la capa opuesta), la unión del adhesivo a la capa opuesta se evaluó tratando de separar el adhesivo de la capa opuesta utilizando una herramienta sin filo. Mala adhesión (-) se indica por pelado del adhesivo en este ensayo; buena unión (+++) se indica cuando el adhesivo no se puede pelar de esta manera. Las valoraciones intermedias (+, ++) indican que se observó cierto pelado incompleto durante este ensayo.

Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

Temperaturas de adhesivo / capa opuesta	Muestra Comp. A	Muestra Comp. B	Ejemplo 1
20°C/20°C			
Modo de fallo de cohesión	Pasa	Pasa	Pasa
Adhesión	+	-	+
20°C/38°C			
Modo de fallo de cohesión	Pasa	Pasa	Pasa
Adhesión	++	+	++
38°C/20°C			
Modo de fallo de cohesión	Pasa	No pasa	Pasa
Adhesión	+++	ND	+

Temperaturas de adhesivo / capa opuesta	Muestra Comp. A	Muestra Comp. B	Ejemplo 1
38°C/38°C			
Modo de fallo de cohesión	Pasa	No pasa	Pasa
Adhesión	+++	ND	+++
ND no determinado debido a modo de fallo de cohesión.			

5 Como se puede observar a partir de los resultados en la Tabla 2, la Muestra comparativa B tuvo un desempeño bastante malo en el ensayo de adhesión, pese a tener una baja viscosidad y un bajo calor de combustión superior. Por otra parte, el Ejemplo 1, tuvo un desempeño muy similar al producto comercial (Muestra comparativa A), y tiene la ventaja de tener un calor de combustión superior significativamente bajo.

Ejemplo 2

Se preparó un adhesivo a partir del mismo poliisocianato como se describió con respecto al Ejemplo 1, y un componente de poliol que contenía:

- 10 Poli(óxido de propileno)triol de peso molecular 1.000 14 partes
- Poliéster diol aromático (como en el Ejemplo 1): 19,7 partes
- Catalizador (como en el Ejemplo 1): 0,4 partes
- Pasta negra: 0,1 partes
- Partículas de carga (carbonato de calcio y magnesio): 65 partes
- Agua: 0,8 partes

15 Este componente de poliol tenía una viscosidad de 22.800 mPa*s a 25°C. Cuando se mezcló este componente de poliol con el componente de poliisocianato a un índice de 120 y se curó, el adhesivo curado tenía un calor de combustión superior de aproximadamente 14,4 MJ/kg. El adhesivo sin carga tenía un calor de combustión superior de aproximadamente 26,9 MJ/kg.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema adhesivo de poliuretano de dos partes, que comprende
- A) un componente de poliisocianato que incluye un poliisocianato aromático y
- 5 B) un componente de polioliol que incluye B-1) de 20 a 75% en peso, en base a los pesos combinados de los componentes B-1) y B-2), de un poliéter polioliol o de una mezcla de poliéter polioliol, cuyo poliéter o mezcla de poliéter polioliol tiene un promedio de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y una viscosidad de hasta 500 mPa•s a 25°C, B-2) de 25 a 80% en peso, en base a los pesos combinados de los componentes B-1) y B-2), de un poliéster diol aromático, B-3) de 0,1 a 3% por ciento de agua, y B-4) de 0 a 15% en peso de componentes reactivos frente a isocianato distintos a los componentes B-1), B-2) y B-3), además se establece que
- 10 (i) el componente A), el componente B) o ambos, contienen al menos un catalizador para la reacción de los grupos isocianato con el grupo hidroxilo.
- (ii) el poliéster diol aromático es un producto de la reacción de un ácido dicarboxílico aromático, un haluro dicarboxílico aromático o un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático con dietilen glicol y un poli(etileno glicol), con un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 y una viscosidad inferior a 2.000 mPa•s a 25°C; y
- 15 (iii) el componente A), el componente B) o ambos, pueden contener una carga mineral particulada, en una cantidad de hasta 65% del peso combinado de los componentes A) y B).
2. El sistema adhesivo de dos partes según la reivindicación 1, en donde el componente de polioliol contiene 40-55% en peso de la carga mineral particulada, y tiene una viscosidad de hasta 20.000 mPa•s.
- 20 3. El sistema adhesivo de dos partes según la reivindicación 1, en donde el componente de polioliol contiene 55-65% en peso de la carga mineral particulada, y tiene una viscosidad de 20.000 a 35.000 mPa•s.
4. El sistema adhesivo de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente de polioliol contiene de 0,15 a 1% en peso de agua.
- 25 5. El sistema adhesivo de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene no más de 3 por ciento de Componente B-4, en base al peso combinado de los componentes B-1, B-2, B-3 y B-4.
6. El sistema adhesivo de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el Componente B-1 incluye uno o más polímeros o copolímeros de poli(óxido de propileno) de 70 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 30% de óxido de etileno, y el Componente B-1 tiene un peso medio molecular de 800 a 1.500 y contiene un promedio de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula.
- 30 7. El sistema adhesivo de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el Componente B-2 tiene un contenido de aromáticos de 12 a 20% y un peso equivalente de hidroxilo de 160 a 240.
8. El sistema adhesivo de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el Componente A es un MDI polimérico que tiene de 2,2 a 3,2 grupos isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo isocianato de 125 a 250.
- 35 9. Un laminado que comprende una capa de cerámica fibrosa, una capa opuesta, y una capa adhesiva interpuesta entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta y forma una unión adhesiva entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta, en donde la capa adhesiva es un poliuretano curado que se prepara mezclando el componente de poliisocianato A) y el componente de polioliol B) de un sistema adhesivo de dos partes de la invención, aplicando la mezcla resultante entre la capa de cerámica fibrosa y la capa opuesta, y curando la mezcla.
- 40 10. El laminado según la reivindicación 9, en donde la capa de cerámica fibrosa es lana mineral.
11. El laminado según la reivindicación 9 o 10, en donde la capa opuesta es un metal.
12. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde la capa adhesiva tiene un peso de 220 a 260 gramos por metro cuadrado y tiene un calor de combustión superior de no más de 4,0 MJ por metro cuadrado.
- 45 13. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde la capa adhesiva tiene un peso de 235 a 260 gramos por metro cuadrado y tiene un calor de combustión superior de no más de 4,0 MJ por metro cuadrado.