

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 219**

51 Int. Cl.:

E04B 1/80	(2006.01) C08J 9/04	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01)	
B32B 5/20	(2006.01)	
B32B 27/06	(2006.01)	
B32B 27/40	(2006.01)	
C09J 175/04	(2006.01)	
C08G 18/09	(2006.01)	
B32B 15/08	(2006.01)	
B32B 15/18	(2006.01)	
B32B 15/20	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2010 E 10752831 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2488705**

54 Título: **Adhesivo de poliisocianurato de dos componentes y paneles de aislamiento preparados a partir del mismo**

30 Prioridad:

15.10.2009 IT MI20091776

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PELLACANI, LUIGI;
DAVIDSON, ROBERT;
FANGAREGGI, ALBERTO;
PIGNAGNOLI, FRANCESCA y
GUANDALINI, MAURIZIO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 546 219 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

Adhesivo de poliisocianurato de dos componentes y paneles de aislamiento preparados a partir del mismo

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La invención se refiere al campo de las estructuras laminadas de capas de espuma de poliisocianurato y diversos materiales de revestimiento. Más particularmente, se refiere a procedimientos y materiales para adherir las capas de tales estructuras.

2. Antecedentes de la técnica

- 10 El uso de materiales plásticos espumados prefabricados para propósitos de aislamiento en la construcción de estructuras tales como paredes exteriores o divisorias, mamparas, techos, suelos, tanques de almacenamiento y estructuras de cubiertas es bien conocido. Tales materiales plásticos espumados están diseñados con frecuencia como paneles que ofrecen una conductividad térmica relativamente baja, por lo general mediante la inclusión de ciertos agentes espumantes en las formulaciones de espuma. Las espumas de poliuretano y poliisocianurato son a menudo altamente deseadas por su particularmente buena eficacia aislante, especialmente cuando las celdas de la
- 15 espuma son predominantemente cerradas, es decir, más del 80 % de las celdas cerradas y preferiblemente más del 85 % de las celdas cerradas, y no contienen sólo dióxido de carbono, que se produce por la reacción del isocianato con el agente de espumación química (por ejemplo, agua), sino también un agente de espumación física tal como uno de los agentes de hidrocarburos, hidrofluorocarbonos, o hidroclorofluorocarbonos a menudo usados en esta aplicación. Desafortunadamente, se ha encontrado que la eficiencia aislante (valor R) de estos productos puede
- 20 tender a disminuir con la edad, un evento que se atribuye a menudo a la permeación del aire en las celdas de la espuma, mientras que el dióxido de carbono se fuga al exterior. Una vez que el aire ha entrado en las celdas, su mucha más alta conductividad térmica de gas contribuye a la reducción del valor de R.

- En el intento de evitar este problema, los plásticos espumados usados para propósitos de aislamiento a menudo se revisten con materiales que sirven como barreras de gas. Materiales de revestimiento típicos pueden incluir láminas de metal, tales como láminas de aluminio. Los revestimientos, junto con el panel de plástico espumado, se pueden
- 25 usar para formar estructuras de "laminado" o en capas referidas con frecuencia como paneles sándwich. También se pueden emplear materiales que aumentan la resistencia, tales como aceros. Una propiedad importante del panel sándwich es la adherencia entre las diversas capas, que pueden contribuir a la durabilidad global del producto. Los paneles con mala adherencia pueden "delaminarse" de una manera efectiva debido a la manipulación, a las
- 30 condiciones de uso, o simplemente con el tiempo. Esto significa que la totalidad o una porción del material de revestimiento se puede separar de la superficie de la capa de plástico espumado.

- Las espumas de poliisocianurato representan una opción cada vez más popular para la preparación de paneles sándwich, en particular debido al hecho de que las espumas de poliisocianurato a menudo tienen un mejor comportamiento en las pruebas relacionadas con el fuego en comparación con las espumas de poliuretano.
- 35 Desafortunadamente, cuando se preparan espumas de poliisocianurato por métodos de producción continuos o discontinuos convencionales, en donde un sistema de espuma reactiva se distribuye entre los revestimientos y simplemente se expande para llenar el espacio disponible, el nivel de adherencia puede en algunos casos ser relativamente pobre. La adherencia se puede medir como la resistencia a la tracción necesaria para separar el revestimiento de la capa de espuma de poliisocianurato, y "relativamente pobre" se define como que se requiere una
- 40 resistencia a la tracción de menos de 100 kiloPascuales (kPa). Esta relativamente pobre adherencia puede, en un plazo, dar lugar al problema de la delaminación mencionado anteriormente en la presente invención. La delaminación tiene una serie de consecuencias negativas que van desde la disminución de la estética, a una pérdida de propiedades estructurales del panel, a la habilitación del intercambio de gases indeseables sobre la superficie recién expuesta de la capa de espuma de poliisocianurato. Los investigadores han buscado adhesivos eficaces que
- 45 pueden ayudar a contrarrestar este tipo de problemas de delaminación, pero muchos son caros o difíciles de aplicar, y pueden no unirse bien a los revestimientos de lámina de metal típicos y/o a una capa de espuma de poliisocianato.

En consecuencia, los expertos en la técnica siguen buscando medios y/o métodos para mejorar la unión entre capas de espuma de poliisocianurato y materiales de revestimiento u otros sustratos como los que se pueden usar en la producción de paneles sándwich.

50 Compendio de la invención

- La presente invención proporciona un panel de aislamiento en capas que comprende una capa de espuma de poliisocianurato con una superficie de capa adherida a una superficie de revestimiento mediante un adhesivo de poliisocianurato, a condición de que el adhesivo de poliisocianurato se haya interpuesto entre la superficie de la capa y la superficie del revestimiento antes de la finalización de la polimerización de la superficie de la capa y del
- 55 adhesivo de poliisocianurato.

La presente invención proporciona además un método de preparación de un panel de aislamiento en capas que comprende las etapas no ordenadas de preparar una formulación de espuma de poliisocianurato; preparar una formulación de adhesivo de poliisocianurato; proporcionar una capa de revestimiento; y distribuir la formulación de espuma, la formulación del adhesivo, y la capa de revestimiento bajo condiciones tales que se forma un panel de aislamiento en capas, en donde la formulación del adhesivo se coloca entre la capa de revestimiento y la formulación de espuma mientras polimerizan la formulación del adhesivo y la formulación de la espuma y la formulación de espuma forma una superficie de la capa de espuma, de tal modo que al menos una porción de la capa de revestimiento se adhiere a al menos una porción de la superficie de la capa de espuma.

Descripción detallada de las realizaciones

Sorprendentemente, se ha encontrado que, mientras puede ser difícil obtener una buena adherencia entre uno de los muchos materiales de revestimiento usados típicamente en la industria de la construcción y la capa de espuma de poliisocianurato de un panel sándwich con núcleo de espuma, el nivel de adherencia se puede aumentar sustancialmente mediante el uso de un adhesivo que, como el núcleo de la espuma, se base en la química del poliisocianurato. Tales revestimientos son con frecuencia metálicos, y pueden tener diversos espesores, que varían desde láminas metálicas delgadas (son particularmente comunes las láminas hechas de aluminio, estaño y aleaciones), a hojas más gruesas (típicamente de 0,3 a 0,7 milímetros (mm)) de materiales de mejora estructural, tales como acero. Estos revestimientos de metal metálicos se pueden revestir mediante revestimientos poliméricos delgados para diversos propósitos, tales como para mejorar la resistencia a la corrosión. También se pueden emplear como revestimientos otros materiales, que incluyen papel de diversos tipos, madera, plásticos, hormigón y otros materiales compuestos, y combinaciones de los mismos.

La invención requiere una capa de espuma de poliisocianurato, que, por definición, se forma por la reacción de un exceso estequiométrico de un compuesto que contiene grupos isocianato terminales y un compuesto que contiene grupos reactivos con isocianato terminales, en presencia de al menos un catalizador de trimerización y de un agente de espumación, en condiciones que permitan la reacción de polimerización de los grupos isocianato terminales para formar la estructura de poliisocianurato. Al mismo tiempo, otros catalizadores están provocando la reacción de los grupos isocianato terminales con los grupos reactivos con isocianato, que incluyen al agua, que están presentes en el material reactivo con isocianato. Se genera calor, lo que hace que el agente de espumación física alcance el punto de ebullición, pasando así de la fase líquida a la fase gaseosa. En general, estas reacciones y procesos dan como resultado la polimerización y espumación progresiva, lo que proporciona la estructura en celdas en donde el agente de espumación física está contenido para propósitos aislantes. Según la convención internacional, el polímero obtenido mediante la reacción de un isocianato con un material reactivo con isocianato tendrá como resultado un polímero de poliisocianurato siempre que la reacción tenga lugar a un índice de 1.8 o mayor, es decir, hay al menos 1,8 grupos de isocianato por cada grupo reactivo con isocianato. El 1,8 es un límite convencional, ya que incluso a muy altos índices, la espuma no sólo contendrá las estructuras de poliisocianurato, sino también las estructuras de poliuretano (a partir de los grupos de reacción $\text{NCO} + \text{OH}$) y las estructuras la poliurea (a partir de los grupos de reacción $\text{NCO} + \text{NH}$). En general, el índice será 7 o menos. En otras realizaciones, el índice será de menos de 6,5 o menos de 6.

Los expertos en la técnica son conscientes de una amplia variedad de materiales que son adecuados para los componentes que contienen grupos isocianato y los componentes que contienen grupos reactivos con isocianato, así como para el catalizador de trimerización y para el agente de espumación y para otros aditivos, y también saben que hay una gran variedad de combinaciones de tales selecciones y condiciones bajo las cuales se puede llevar a cabo de manera satisfactoria la reacción de polimerización.

Selección del componente que contiene grupos isocianato

Isocianatos monómeros incluyen aquellos que tienen dos o más funcionalidades NCO. Ejemplos de isocianatos monoméricos incluyen diisocianato de tolueno (TDI, del inglés toluene diisocyanate), diisocianato de difenilmetano (MDI, del inglés diphenylmethane diisocyanate), diisocianato de hexametileno (HDI, del inglés hexamethylene diisocyanate) y diisocianato de isofoforona (IPDI, del inglés isophorone diisocyanate). De uso particular son los diisocianatos de difenilmetileno poliméricos, que como se usan en la presente invención se denominan colectivamente como "PMDI, del inglés polymeric methylene diphenyl diisocyanates". Un ejemplo no limitante es el MDI en bruto, es decir, una mezcla del 45 - 55 por ciento en peso de monómeros de diisocianato difenil metileno (los isómeros 2,4' y 4,4'), y el resto oligómeros, tales como dímeros y trímeros. Aquellos con mayores cantidades del isómero 4,4' incluyen, por ejemplo, RUBINATE™ 1850 y RUBINATE™ 9257. Otros isocianatos poliméricos útiles incluyen, por ejemplo, aquellos con una alta cantidad del isómero 2,4', tales como RUBINATE™ 9485 y RUBINATE™ 9433 (RUBINATE™ es una marca registrada de Huntsman) y VORANATE™ 2940 (VORANATE™ es una marca registrada de The Dow Chemical Company). Para los propósitos de esta invención se pueden usar en general los MDI de grado en bruto con viscosidades cinemáticas que varían de 40 a 1.000 miliPascales·segundo (mPa·s) (0,04 a 1 Pascal·segundo, Pa·s) a 25 °C, y preferiblemente de 100 a 800 mPa·s (0,1 a 0,8 Pa·s) a 25 °C, según la norma ASTM D4889 ("Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Viscosity of Crude or Modified Isocyanates").

Selección del componente que contiene grupos reactivos con isocianato

Las capas de espuma de poliisocianurato además requieren al menos un compuesto reactivo con isocianato. Esto significa que el compuesto tiene una o más funcionalidades reactivas con isocianato seleccionadas de grupos -OH, grupos -CH ácidos, grupos -SH, grupos -NH, grupos -NH₂ y otros grupos reactivos con isocianato tales como grupos beta-diceto. Preferiblemente, los compuestos reactivos con isocianato son polioles de poliéter o polioles de poliéster con un índice de OH de preferiblemente de 30 a 1.000 mg KOH/g, más preferiblemente de 40 a 900 mg KOH/g. Su funcionalidad media está en el intervalo de 2 a 8, preferiblemente en el intervalo de 2 a 6.

Los polioles adecuados están ampliamente disponibles y generalmente se conocen por los expertos en la técnica. Ejemplos no limitantes adecuados pueden incluir los disponibles de The Dow Chemical Company tales como VORANOL™ 800, 490, 360, o 230-112, o RN 482, que son polioles de poliéter secundarios, o TERCAROL™ 5902, que contiene tanto grupos hidroxilo primarios y secundarios, o polietilenglicol 400 (PEG 400), que es un diol que contiene sólo grupos hidroxilo primarios. También son adecuados los polioles de poliéster, tales como STEPANPOL™ PS 2502A, disponible de Stepan Chemical Company, que es un poliol de poliéster que presenta un contenido de anillo aromático. También son adecuados los polioles de poliéster alifáticos tales como el adipato de poli(etilenglicol), el adipato de poli(propilenglicol) y, en general, los poliésteres preparados a partir de un diácido saturado, tal como ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, o sus anhídridos, y un diol saturado. Un ejemplo de un poliéster alifático es DEXTER™ DG218, que está disponible de C.O.I.M. S.p.A. También son adecuados para los propósitos de esta invención, otros compuestos reactivos con isocianato que se pueden considerar como materiales de especialidad, tales como polioles de policarbonato, polioles de policaprolactona y polioles de politetrahidrofurano, o polioles de origen natural, tal como el aceite de ricino. También se incluyen en el alcance de la presente invención los compuestos reactivos con isocianato terminados con aminas primarias o secundarias, tales como los disponibles bajo el nombre comercial JEFFAMINE™ T-5000, o derivados aromáticos tales como la dietil toluendiamina.

Selección del catalizador

Catalizadores de trimerización adecuados incluyen los compuestos empleados para acelerar y facilitar la trimerización de isocianatos. Catalizadores de trimerización útiles incluyen fenolatos de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, y alcóxidos. Los fenolatos también se pueden referir como fenóxidos. Ejemplos de metales alcalinos incluyen litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, y francio. Ligandos fenolato de ejemplo pueden incluir p-nonilfenolato, p-octilfenolato, p-terc-butilfenolato, y varios alquilfenol-formaldehídos. Fenolatos de metales alcalinos preferidos incluyen p-nonilfenolato de potasio, sodio y litio. Fenolatos de metales alcalinos, tales como el p-nonilfenóxido de potasio, se pueden formar a partir de la reacción del p-nonilfenol y del hidróxido de potasio, preferiblemente dentro de tolueno o acetato de etilo. Carboxilatos de metales alcalinos útiles pueden incluir carboxilatos de potasio, sodio, y litio, tales como las sales del ácido 2-etilhexanoico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, y combinaciones de los mismos. También son adecuados como catalizadores de trimerización ciertos derivados a base de amonio cuaternario, tales como TOYOCAT™ TRX, un catalizador disponible de Tosoh, o ciertos derivados de nitrógeno terciarios, tales como POLYCAT™ 41, disponible de Air Products. La cantidad de catalizador usado puede variar en base a la actividad del catalizador. Generalmente, las proporciones de catalizador trimero caerán dentro de un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 15 partes por 100 partes del poliol.

Catalizadores de poliuretano convencionales incluyen aquellos catalizadores normalmente empleados en la técnica para acelerar o facilitar la reacción entre polioles en base a óxido de etileno u óxido de propileno, polioles de poliéster, u otro tipo de compuestos reactivos con isocianato, incluyendo al agua, con isocianatos. Catalizadores de poliuretano convencionales incluyen, pero no se limitan a, sales de estaño⁺⁴, tales como dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, y diacetato de dibutilestaño. Algunos de estos catalizadores están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial FOAMEX™ SUL-4 (Witco Corporation) y DABCO™ T-12 (Air Products). Otros catalizadores de amina terciaria adecuados para los propósitos de esta invención son los disponibles bajo las marcas registradas POLYCAT™, DABCO™ y CURITHANE™, de Air Products; los disponibles bajo la marca registrada TOYOCAT™, de Tosoh; y aquellos disponibles bajo la marca registrada JEFFCAT™, de Huntsman. Ciertos compuestos pueden actuar en la invención como el componente de poliol y el componente de catalizador, tal como, por ejemplo, los polioles que contienen aminas terciarias, tales como el VORANOL™ 800, disponible de The Dow Chemical Company. Cuando están presentes, la cantidad de los catalizadores de amina puede variar del 0,02 al 5 por ciento en la formulación y se puede usar la cantidad de catalizadores organometálicos del 0,001 al 1 por ciento en la formulación.

Selección del agente de espumación

Los agentes de espumación que se pueden seleccionar incluyen los agentes de espumación física, los agentes de espumación química, o ambos. Los agentes de espumación física pueden incluir hidrocarburos tales como pentano, propano y butano; hidrofluorocarbonos, tales como HFC-134a; clorofluorocarbonos tales como CFC-11; hidroclorocarbonos tales como trans dicloroetileno; hidroclorofluorocarbonos tales como HCFC-141b; perfluorocompuestos; y derivados de alqueno hidrofluorados. También son adecuados como agentes de espumación física gases tales como nitrógeno, dióxido de carbono, y criptón, y ésteres tales como formiato de etilo o

formiato de metilo; acetales tales como metilal; y otras moléculas tales como acetona y carbonato de dimetilo. Los agentes de espumación química adecuados incluyen, en particular, agua, que genera dióxido de carbono en la reacción con el isocianato. Otros agentes de espumación química pueden incluir ácidos carboxílicos en general, y ácido fórmico en particular. El agente de espumación se usa generalmente en una cantidad, de tal manera que la espuma de poliisocianurato resultante tiene una densidad preferiblemente de 20 a 400 gramos por litro (g/L), más preferiblemente de 25 a 200 g/L, y lo más preferiblemente de 30 a 100 g/L. En realizaciones particulares y no limitantes, el agente de espumación física se selecciona de tal modo que permanecerá en las celdas cerradas, donde la capa de espuma de poliisocianurato es una espuma rígida de celdas cerradas y el agente de espumación aumenta el valor de aislamiento de la capa de espuma de poliisocianurato a un nivel que es significativamente mayor que cuando otras sustancias con relativamente baja contribución aislante, tales como dióxido de carbono, están presentes dentro de las celdas de la espuma. Por otro lado, los agentes de espumación se usan deseablemente a un nivel mucho menor en la formulación del adhesivo de poliisocianurato, de tal manera que el adhesivo de poliisocianurato resultante tiene una densidad que, en ciertas realizaciones no limitantes, varía de 300 a 1.300 g/L, preferiblemente de 500 a 1.100 g/L.

Selección de aditivos de formulación, asistentes y componentes adicionales

Los disolventes se pueden emplear en algunas formulaciones de poliisocianurato donde sirven principalmente como diluyentes de polimerización. Cuando se emplean disolventes, se prefieren disolventes orgánicos/no polares. Ejemplos pueden incluir acetona, tolueno y metiletilcetona.

Se pueden usar otros aditivos, asistentes y componentes adicionales útiles. En la descripción anterior, "aditivo" se refiere a compuestos que no llevan grupos reactivos con isocianato, mientras que "componentes" se refiere a compuestos que llevan grupos reactivos con isocianato. "Asistentes" no llevan grupos reactivos con isocianato y sólo se usan para aumentar el efecto de un aditivo. Un tipo de componentes reactivos son los agentes de extensión de cadena y/o los agentes reticulantes. Para este papel se emplean con frecuencia poliaminas y polioles de dos o tres funcionales, en particular dioles y/o trioles con pesos moleculares por debajo de 600, preferiblemente por debajo de 400.

En las formulaciones de poliisocianurato también se incluyen con frecuencia compuestos retardantes de la llama, en particular los aditivos o componentes que contienen halógeno y/o fósforo. Los ejemplos pueden incluir fosfato de tricresilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), y combinaciones de los mismos. Además de los fosfatos sustituidos con halógeno mencionados anteriormente, también es posible usar agentes retardantes de la llama inorgánicos u orgánicos, tales como fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandible o derivados del ácido cianúrico, por ejemplo, melamina, o mezclas de dos o más agentes a prueba de llama, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina, y, si se desea, almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expandible y/o, si se desea, poliésteres aromáticos.

Estos se usan generalmente a niveles que son suficientes para lograr un impacto en el comportamiento frente al fuego, típicamente del 0,1 al 60 por ciento, preferiblemente del 2 al 50 por ciento de la masa total del componente reactivo con isocianato. Aditivos o componentes también empleados con frecuencia son los materiales que sirven como plastificantes. Estos pueden incluir, por ejemplo, ftalatos de alquilo, ésteres de diácido, y aceites de semilla de soja epoxidados. Opciones adicionales pueden incluir agentes tensioactivos, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, cargas, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la hidrólisis, y sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

Ejemplos de tensioactivos adecuados son compuestos que sirven para mantener la homogeneización de los materiales de partida y también pueden regular la estructura de las celdas de los plásticos espumados. Ejemplos específicos son sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales de metales alcalinos o sales de amonio del ácido dodecibenceno- o dinaftilmetano-disulfónico y del ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, tales como copolímeros de siloxano-oxialquileño y otros organopolisiloxanos, alquil-fenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino, ésteres de ácido ricinoleico, aceite de ricino sulfatado y aceite de cacahuete; y reguladores de celda, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Los agentes tensioactivos se usan generalmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del componente de poliol.

También se pueden usar cargas, ya sea en la espuma de poliisocianurato o en el adhesivo de poliisocianurato. Tales materiales pueden incluir cargas orgánicas e inorgánicas convencionales y agentes de refuerzo que incluyen, por ejemplo, cargas inorgánicas, tales como minerales de silicato, por ejemplo, filosilicatos, tales como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco; óxidos de metal, tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro; sales de metal, tales como yeso, barita y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc y vidrio, que incluyen, por ejemplo caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, y minerales fibrosos naturales y sintéticos, tales como wollastonita, y fibras de vidrio y de metal de diferentes longitudes. Ejemplos de cargas orgánicas adecuadas son negro de carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo, fibras de celulosa, fibras de poliamida, fibras de

poliacrilonitrilo, fibras de poliuretano, fibras de poliéster basadas en ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, y en particular, fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas se pueden usar individualmente o como mezclas, y se pueden introducir en los componentes que contienen grupos reactivos con isocianato o en los componentes que contienen grupos isocianato en cantidades de desde 0,5 a 40 por ciento en peso, basadas en el peso del componente en el que se introducen. Sin embargo, si se incorpora una estera en la capa de espuma de poliisocianurato, su contenido de fibras naturales y/o sintéticas, ya sea tejida o no tejida, puede comprender hasta el 80 por ciento en peso de la estera.

Se pueden obtener detalles adicionales sobre los aditivos y asistentes mencionados anteriormente en la presente invención de la literatura especializada, por ejemplo, de la monografía de J. H. Saunders y K. C. Frisch, *High Polymers*, Volumen XVI, Polyurethanes, Partes 1 y 2, Interscience Publishers 1962 y 1964, respectivamente, o de *Kunststoff-Handbuch*, Polyurethane, Volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1ª y 2ª ediciones, 1966 y 1983.

Preparación de los paneles de aislamiento

En la preparación de la capa de espuma de poliisocianurato, es una práctica típica en la técnica añadir el agente de espumación y el catalizador de trimerización, y cualesquiera otros aditivos, asistentes y componentes seleccionados, al componente reactivo con isocianato de la formulación, por ejemplo, el poliol y, a continuación, combinar el isocianato y los componentes reactivos con isocianato en el índice de isocianato requerido, es decir, una relación de isocianato a grupos reactivos con isocianato que es al menos 1,8, y a continuación permitir que la formulación completada espume y polimerice. En general, la capa de espuma de poliisocianurato se puede hacer ya sea por un proceso continuo o un proceso discontinuo. En un proceso continuo, los componentes de la formulación para la capa se combinan y se vierten de forma continua sobre un sustrato, que se mueve continuamente a través de una zona de polimerización (transportador) en el que se forma la espuma mientras está limitada entre el sustrato inferior, el sustrato superior, y la contención lateral. Después de salir del transportador, los paneles se cortan a las longitudes deseadas. En un proceso discontinuo, la capa de espuma de poliisocianurato se produce mediante la inyección de los componentes de la formulación en un molde. Alternativamente, se produce mediante el vertido de los componentes de la formulación sobre un sustrato que es la superficie inferior de un molde abierto, con la tapa que se cierra inmediatamente después de que se completa el vertido. Al usar un molde, la espuma no es capaz de elevarse libremente y por lo tanto, el aumento máximo está determinado por la parte superior del molde. En cualquiera de estos casos, el resultado final puede ser un panel de espuma que es típicamente plano, pero que, dependiendo de la forma del molde, también puede ser no plano, y el panel tiene dimensiones de longitud y anchura que son sustancialmente mayores que su dimensión de espesor.

Sin embargo, en la presente invención al menos un revestimiento se yuxtapone con una superficie (generalmente pero no necesariamente una de las superficies planas de mayor tamaño) de la capa de espuma de poliisocianurato, en lo sucesivo "superficie de la capa." En el proceso de producción discontinua, el revestimiento o revestimientos se puede cortar a medida y pre-colocar en el interior del molde o sobre el sustrato, antes de verter o inyectar la mezcla de los componentes de isocianato y componentes reactivos con isocianato. En el proceso de producción continua, también llamado el proceso de laminación de doble banda, por lo general dos revestimientos, en forma de láminas de revestimiento continuas, se colocan paralelas entre sí, una encima de la otra. Los revestimientos se conducen al transportador, que tiene el propósito de calentar los revestimientos y mantenerlos en posición. Justo antes de entrar en el transportador, se transfiere una cantidad de la formulación de la capa de espuma de poliisocianurato sobre un sustrato que se corresponde con revestimiento inferior, de manera que la espuma que crece se intercala entre el revestimiento inferior y el superior. El proceso de polimerización, que incluye la espumación, se completa a medida que el material se mueve a lo largo del transportador, y a continuación los paneles de espuma de poliisocianurato revestidos se cortan a medida que el material compuesto de tipo sándwich sale del transportador, para producir paneles de espuma sándwich con el espesor, anchura y longitud deseados. La velocidad del transportador y la temperatura se pueden variar según los requisitos.

El método de la presente invención difiere de los protocolos convencionales descritos anteriormente en la presente invención, sin embargo, en que un adhesivo de poliisocianurato se interpone entre la capa de espuma de poliisocianurato (que, una vez curado, es una espuma rígida) y el revestimiento seleccionado. En muchas realizaciones lo más conveniente es aplicar el adhesivo de poliisocianurato inmediatamente después de la mezcla (es decir, combinar el componente que contiene grupos isocianato del adhesivo de poliisocianurato y el componente que contiene grupos reactivos con isocianato del adhesivo de poliisocianurato, que incluye el catalizador de trimerización, a un índice de al menos 1,8), mientras el material está todavía líquido, sobre la superficie de la capa de revestimiento usando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Tales métodos pueden incluir, pero no se limitan a, el uso de una "barra de arrastre", o de una máquina de pulverización, u otro medio para aplicar el adhesivo líquido en una capa relativamente uniforme sobre toda la superficie. La realización preferida es de hecho aplicar primero el adhesivo líquido a la superficie del revestimiento, a continuación, poner en contacto con prontitud la superficie del revestimiento que porta el adhesivo con la superficie de la capa, o inyectar o verter o entregar rápidamente los componentes de la formulación de espuma de poliisocianurato sobre la superficie del revestimiento que porta el adhesivo, o ambas. Por consiguiente, si el panel sándwich cuenta con la presencia de un revestimiento

sobre la superficie superior y sobre la superficie inferior, el revestimiento que porta el adhesivo puede estar en la superficie inferior y/o en la superior. El proceso de producción puede ser continuo o discontinuo.

De particular importancia en la presente invención es el tiempo, en el que se aplica el adhesivo de poliisocianurato líquido de tal manera que finalmente se interpone entre una porción sustancial de o, en realizaciones preferidas, en toda la superficie de la capa y de la superficie del revestimiento, antes de la finalización de la espumación y de la polimerización de la superficie de la capa y antes de la finalización de la polimerización del adhesivo. Sin desear estar ligado por teoría alguna, se cree que este tiempo asegura la migración de al menos una parte del catalizador de trimerización en el adhesivo líquido en la capa de espuma de poliisocianurato todavía por polimerizar, y también asegura que al menos una parte de los grupos isocianato en exceso en el adhesivo líquido reaccionen con algunos de los grupos reactivos con isocianato de la capa de espuma de poliisocianurato. El resultado son niveles deseables de resistencia en verde y rápida curación completa del adhesivo líquido, tales que el revestimiento es más probable que permanezca unido a la capa de espuma de poliisocianurato en condiciones de uso en comparación a la misma combinación de revestimiento y capa de espuma de poliisocianurato cuando se adhieren usando diferente medio y/o método.

El adhesivo de poliisocianurato líquido se puede preparar usando cualesquiera de los mismos materiales que los usados en la capa de espuma de poliisocianurato, según lo enumerado y descrito anteriormente en la presente invención, incluyendo un compuesto que contiene grupos isocianato terminales y un compuesto que contiene grupos reactivos con isocianato terminales. El compuesto que contiene grupos isocianato es, en realizaciones preferidas, un difenil diisocianato de metileno polimérico (PMDI). El compuesto reactivo con isocianato, o combinaciones del mismo, también se puede seleccionar a partir de los mismos compuestos descritos anteriormente en la presente invención como adecuados para la preparación de la capa de espuma de poliisocianurato.

En proporciones, los componentes del adhesivo de poliisocianurato líquido son tales que a partir de los mismos se forma un polímero de poliisocianurato verdadero, es decir, un sólido, lo que significa que el índice es al menos 1,8, es decir, hay al menos 1,8 grupos isocianato por cada grupo reactivo con isocianato en el adhesivo. En ciertas realizaciones particulares se prefiere que el índice sea al menos 2,0, y en otras realizaciones particulares se prefiere que el índice sea al menos aproximadamente 2,5. Generalmente, el índice del adhesivo será 7,00 o menos.

El adhesivo contiene además un catalizador de trimerización, que de nuevo se puede seleccionar de cualesquiera catalizadores de trimerización conocidos en la técnica, tales como, pero no limitados a, los descritos o recogidos anteriormente en la presente invención que también son útiles en la preparación de la capa de espuma de poliisocianurato. La cantidad de catalizador usada en la capa de adhesivo es tal que la reactividad del adhesivo, medida como tiempo de gel, es menos de 6 minutos, preferiblemente menos de 5 minutos.

Para preparar el adhesivo de poliisocianurato líquido, es necesario poner en contacto el material seleccionado que contiene grupos isocianatos y el material seleccionado reactivo con isocianato, en presencia del catalizador de trimerización, en condiciones adecuadas para que resulte la reacción y la polimerización de los mismos. Se puede emplear la mezcla simple, usando un equipo convencional de mezcla en reactor o un equipo convencional de mezcla por inyección. Para iniciar y hacer que progrese la polimerización normalmente se usa una temperatura que varía de 10 °C a 70 °C, y a menudo se prefiere un intervalo de desde 30 °C a 60 °C.

Si bien es posible incluir materiales adicionales en la formulación para el adhesivo de poliisocianurato líquido, tal inclusión generalmente no es necesaria y puede aumentar el coste y la complejidad de la preparación. Tales materiales adicionales pueden incluir plastificantes, tales como ftalatos de alquilo, ésteres de diácido, aceite de semilla de soja epoxidado (ESO, del inglés epoxidized soybean oil), y formiato de metilo. Opcionalmente también se pueden emplear disolventes tales como acetona, tolueno, y metiletilcetona con el fin de modificar la velocidad de reacción del adhesivo o el comportamiento de adherencia. Se pueden seleccionar materiales adicionales apropiados con referencia a, por ejemplo, las descripciones de tales materiales incluidas anteriormente en la presente invención con respecto a la capa de espuma de poliisocianurato.

La viscosidad cinemática del adhesivo de poliisocianurato líquido, que sigue inmediatamente a la combinación del(de los) compuesto(s) que contiene isocianato y reactivo con isocianato y antes de la finalización de las reacciones de espumación y de polimerización, es tal que el material tiene las cualidades de fluidez de un líquido. La fluidez deseada sólo está limitada por los requisitos de la tecnología de aplicación que se usará para distribuir el adhesivo de poliisocianurato líquido sobre el revestimiento.

En la preparación de tales paneles sándwich es deseable, en ciertas realizaciones no limitantes, que el material de revestimiento pueda variar en espesor de 100 micrómetros (μm) a 5 mm, y en algunas realizaciones pueda variar de 200 μm a 2 mm, y en otras realizaciones, de 300 μm a 1 mm. El adhesivo de poliisocianurato varía en espesor medio, como una capa aplicada, de 10 a 500 μm , y en realizaciones de 100 a 300 μm . Por último, la capa de espuma de poliisocianurato puede variar en espesor, en ciertas realizaciones, de 2 a 40 centímetros (cm); preferiblemente de 2,5 a 35 cm; y más preferiblemente de 3 a 30 cm.

Además, es deseable que la densidad de la capa de espuma de poliisocianurato varíe de 20 a 400 gramos por litro (g/L). Por el contrario, la densidad de la capa de adhesivo de poliisocianurato varía deseablemente de 300 a 1.300

g/L. En ciertas realizaciones, también es posible espumar ligeramente la capa de adhesivo, lo que reduce en la misma medida la densidad del adhesivo y puede aumentar ligeramente el comportamiento de aislamiento del panel sándwich como un todo. Los medios y métodos para hacer esto son los mismos que los descritos anteriormente en la presente invención con referencia a la capa de espuma de poliisocianurato.

- 5 En los siguientes ejemplos, las composiciones de la capa de espuma de poliisocianurato y del adhesivo no son limitantes de modo alguno, y están destinadas a ser simplemente ilustrativas de la invención descrita en el presente documento.

Ejemplo

Ejemplos 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-2

- 10 Se prepara una serie de cuatro (4) paneles sándwich aislantes como se indica a continuación.

- Se prepara una serie de cuatro capas de espuma de poliisocianurato idénticas por reacción de un MDI polimérico (VORANATE™ M600, disponible de The Dow Chemical Company), que ofrece una viscosidad de aproximadamente 600 mPa·s (0,6 Pa·s) a 25 °C, con un polioliol formulado que comprende una mayoría de un polioliol de poliéster aromático con una funcionalidad de 2 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 250, junto con cantidades más pequeñas de polioles de poliéster iniciados con agua, glicerina y sacarosa, respectivamente, con índices de hidroxilo que varían de 200 a 500. Además, el polioliol formulado contiene aproximadamente 20 por ciento en peso de fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (TCPP, del inglés tris(2-chloroisopropyl phosphate)), un tensioactivo de silicona, y catalizadores basado en amina. También se incluye un agente de espumación y comprende aproximadamente 1 parte de agua y también n-pentano en una cantidad suficiente para alcanzar la deseada densidad de espuma por espumación libre. La reacción del MDI polimérico con los polioles formulados se lleva a cabo a una relación de NCO/OH de aproximadamente 2,8.

El MDI polimérico y el polioliol formulado se procesan y mezclan con una máquina de espumación de alta presión, y la mezcla espumante reactiva se vierte inmediatamente después en el molde.

- Simultáneamente con la preparación de la formulación de espuma de poliisocianurato, se prepara una serie de tres adhesivos a partir de formulaciones como las mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1

Constituyentes de la Formulación del Adhesivo	Adhesivo de Poliuretano*	Adhesivo de Poliisocianurato	Adhesivo de Poliisopreno (Índice superior)
Componente de polioliol:			
Aceite de ricino**	82,11	29,9	29,9
Polioliol A***	9,8	0	0
Polioliol B †	0	70	70
Catalizador de Amina terciaria ‡	3,5	0	0
Catalizador de sal de carboxilato de K €	0	15	1,8
Agua (en materias primas)	0,26	0,1	0,1
Total pbw	95,67	101,5	101,8
Componente de isocianato:			
VORANATE™ M600 §, usado en una cantidad para obtener el índice NCO reportado	Índice 115	Índice 200	Índice 300
Tiempo de Vida Útil (s) *****	Aproximadamente 130	Aproximadamente 130	Aproximadamente 130

* No es un adhesivo de la invención

** El aceite de ricino tiene un índice de OH de 150 mg de KOH/g

*** El Polioliol A es un poli(propilenglicol), con un número de hidroxilo de 110 mg KOH/g

† El Polioliol B es un poli(propilenglicol), con un número de hidroxilo de 55 mg KOH/g

‡ El Catalizador de amina terciaria es un catalizador usado para la reacción isocianato-OH, siendo el nivel usado suficiente para obtener un adhesivo con una vida útil de aproximadamente 130 segundos

€ El catalizador de sal de carboxilato de K es un catalizador usado principalmente para la reacción de trimerización

§ VORANATE™ M600 tiene una viscosidad cinemática de 600 mPa·s (0,6 Pa·s) a 25 °C

***** La Vida Útil se define como el periodo de tiempo que un sistema de resina catalizada conserva una viscosidad suficientemente baja para ser usado en el procesamiento

Antes del vertido, se coloca un revestimiento de metal pre-cortado sobre la superficie interior e inferior de un molde de metal de 40 × 70 × 10 centímetros (cm) que se controla a la temperatura de aproximadamente 50 °C. Este

revestimiento de metal cubre la totalidad de la superficie interior e inferior del molde. El revestimiento de metal, hecho de acero revestido y con un espesor de aproximadamente 0,45 mm, es similar a los usados típicamente en la industria y se permite que alcance aproximadamente la misma temperatura que el resto del molde antes de verter la mezcla de espumación.

- 5 Una vez que están listas la formulación de espuma de poliisocianurato y las formulaciones del adhesivo de poliisocianurato, se aplica la capa de adhesivo a los revestimientos de metal (para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 2) según el siguiente procedimiento.

- Los dos componentes de cada formulación de adhesivo se combinan en la proporción adecuada dentro de una taza, y a continuación se mezclan con un agitador mecánico HEIDOLPH™ de Instruments GmbH a 1.500 revoluciones por minuto (rpm) durante 15 segundos. A continuación, cada adhesivo reactivo mezclado se vierte inmediatamente sobre el revestimiento de metal en el molde, llevándose a cabo los Ejemplos 1 y 2 usando dos adhesivos con diferentes índices de poliisocianurato y llevándose a cabo el Ejemplo Comparativo 2 usando un adhesivo de poliuretano (el Ejemplo Comparativo 1 se lleva a cabo sin ningún adhesivo). El adhesivo se distribuye inmediatamente usando una barra de tracción, obteniendo de este modo una capa uniforme de 200 µm de espesor.
- 10 A continuación, el revestimiento de metal con el adhesivo distribuido sobre el mismo se coloca inmediatamente de nuevo dentro del molde de 40 × 70 × 10 cm que se ha calentado a 50 °C, y se deja allí en reposo durante 60 segundos.

- En este punto, mientras que la capa de adhesivo todavía no ha alcanzado el estado de polimerización completa, se procesa y vierte el sistema de espumación de poliisocianurato en cada molde contra la superficie del revestimiento de metal cubierta de adhesivo usando una máquina de espumación de alta presión convencional. A continuación se cierra el molde. El desmolde se lleva a cabo 10 minutos después del vertido, y el panel de material compuesto resultante tiene una densidad de capa de espuma de poliisocianurato de aproximadamente de 51 kg/m³.
- 20

A continuación se dejan curar los paneles durante aproximadamente una semana, con el fin de asegurar que las propiedades medidas son representativas de los valores a largo plazo.

- 25 Prueba de Adherencia:

- Se cortan muestras de ensayo del panel sándwich revestido de metal en todo su espesor que miden 100 x 100 mm. A continuación, se registra el espesor de cada muestra, junto con sus dimensiones de longitud y anchura. A continuación, cada muestra de revestimiento se pega a soportes de plástico desechables, usando un pegamento de dos componentes en base a MDI. A continuación, se fijan los soportes en una configuración de máquina de tracción, y se separan a una velocidad de 50 milímetros por minuto (mm/min), hasta que hay una rotura entre el revestimiento y la espuma de poliisocianurato. A continuación se puede calcular la resistencia a la tracción máxima del panel sándwich, en kPa, usando la siguiente ecuación.
- 30

$$\sigma = \left[\frac{F_{(max)}}{l \times b} \right] \times 1.000$$

σ = la resistencia a la tracción del panel sándwich (kPa)

$F_{(max)}$ = fuerza de tracción máxima registrada (N = MPa × mm²)

- 35 l = longitud de la muestra de ensayo (mm)

b = anchura de la muestra de ensayo (mm)

1.000 = conversión de MPa a kPa

- Cabe señalar que, en todos los casos, la rotura durante la prueba se produce cerca de la interfase metal-espuma, por lo tanto, los diferentes valores obtenidos a través de los cálculos se consideran que son indicaciones directas de los diferentes niveles de comportamiento de los diversos adhesivos.
- 40

En la Tabla 3 se muestran los resultados de la prueba, en donde los paneles se identifican como Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 y 2, y se especifica el adhesivo usado para cada uno de ellos. El panel del Ejemplo Comparativo 1 se prepara igual que los otros tres paneles, excepto que no se usa adhesivo alguno y la capa de espuma de poliisocianurato se aplica directamente contra el revestimiento de metal posicionado dentro del molde.

- 45

Tabla 3

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Tipo de adhesivo	Sin Adhesivo	Adhesivo de Poliuretano	Adhesivo de Poliisopreno	Adhesivo de Poliisocianurato (indice superior)
Valores de resistencia a la tracción, N/m ² *	228	217,5	285,4	317,1

* Newtons por metro cuadrado

Esta ilustración muestra en general que se logra una adherencia mejorada con el uso del adhesivo de la invención y el método de la invención, cuando se compara con la adherencia lograda ya sea con un adhesivo de tipo poliuretano, o sin adhesivo alguno.

5

REIVINDICACIONES

1. Un panel de aislamiento en capas que comprende una capa de espuma de poliisocianurato con una superficie de capa adherida a una superficie de revestimiento mediante un adhesivo de poliisocianurato, a condición de que el adhesivo de poliisocianurato se haya interpuesto entre la superficie de la capa y la superficie del revestimiento antes de la finalización de la polimerización de la capa de superficie y del adhesivo de poliisocianurato, en donde el adhesivo de poliisocianurato tiene un espesor medio de desde 10 a 500 μm .
5
2. El panel de aislamiento en capas de la Reivindicación 1, en donde la capa de espuma de poliisocianurato comprende una espuma de poliisocianurato rígida de celdas cerradas.
3. El panel de aislamiento en capas de la Reivindicación 1, en donde la superficie de revestimiento es un metal revestido.
10
4. Un método para preparar un panel de aislamiento en capas que comprende las etapas no ordenadas de preparar una formulación de espuma de poliisocianurato; preparar una formulación de adhesivo de poliisocianurato; proporcionar una capa de revestimiento; y distribuir la formulación de espuma, la formulación del adhesivo, y la capa de revestimiento bajo condiciones tales que se forma un panel de aislamiento en capas, en donde la formulación de adhesivo se coloca entre la capa de revestimiento y la formulación de espuma mientras polimerizan la formulación de adhesivo y la formulación de espuma, y la formulación de espuma forma una superficie de capa de espuma, tal que al menos una porción de la capa de revestimiento se adhiere a al menos una porción de la superficie de la capa de espuma, en donde el adhesivo de poliisocianurato tiene un espesor medio de desde 10 a 500 μm .
15
5. El método de la Reivindicación 4, en donde la formulación de espuma de poliisocianurato polimeriza para formar una espuma rígida de célula cerrada.
20
6. El método de la Reivindicación 4 que comprende un proceso continuo o discontinuo.