

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 131**

51 Int. Cl.:

B32B 5/18 (2006.01) **C09D 183/00** (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2010 E 10736638 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2461971**

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

30 Prioridad:

05.08.2009 EP 09010091

06.07.2010 EP 10168524

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

23.10.2015

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 10

40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

VAN DE BRAAK, JOHANNES;

ROERS, ROLF y

HAAS, PETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 549 131 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 producción de un elemento compuesto de espuma

- La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento compuesto de espuma, que comprende las etapas de proporcionar una capa de cubrición, aplicar agente adherente sobre la capa de cubrición, y aplicar una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato sobre el agente adherente, caracterizado porque el agente adherente está compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3) y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno, polioxipropileno-poliioxietileno y polietercarbonato. La invención se refiere además al uso de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3) y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno, polioxipropileno-poliioxietileno y polietercarbonato, como agente adherente en la producción de elementos compuestos de espuma así como elementos compuestos de espuma obtenidos mediante el procedimiento según la invención.
- Para la fabricación continua de elementos de tipo sándwich de metal a base de espumas rígidas de poliuretano, es decir, espumas rígidas tanto de poliuretano como de poliisocianurato, es importante la fuerza adhesiva de la capa de cubrición metálica a la espuma, especialmente cuando en el caso de la espuma se trata de una espuma de poliisocianurato. En el mercado están establecidos los sistemas de agente adherente de poliuretano de dos componentes. Las fuerzas adhesivas se mejoran claramente en principio mediante el uso de tales sistemas de agente adherente de dos componentes, lo que significa una mejora del producto para el fabricante de piezas prefabricadas. Especialmente se reducen de forma decisiva los riesgos a largo plazo de un fallo de adherencia.
- No obstante, durante el procesamiento de tales sistemas de agente adherente de dos componentes aparecen dificultades con la homogeneización suficiente de los componentes del agente adherente. Una homogeneización insuficiente puede significar un alto riesgo en cuanto a las propiedades del material compuesto a largo plazo de los elementos compuestos de metal, concretamente de modo que en el caso de temperaturas variables pueden producirse fallos de adherencia de la capa de cubrición a la espuma. Además, el procesamiento de un sistema de agente adherente de dos componentes puede significar unos productos defectuosos relativamente altos al inicio de una fase de producción.
- Para evitar el riesgo de propiedades deficientes del material compuesto debidas a una homogeneización insuficiente de los dos componentes de agente adherente se ofrecen soluciones de un componente. Por ejemplo, el documento EP 1 516 720 A1 da a conocer el uso de un agente adherente de poliuretano para mejorar la adherencia entre las capas de un elemento compuesto que contiene una espuma de poliisocianurato y capas de cubrición, así como los elementos compuestos como tal y un procedimiento para su producción.
- El documento EP 1 593 438 A2 da a conocer un dispositivo y un procedimiento para la producción de elementos compuestos de tipo sándwich. El dispositivo está compuesto al menos por dos dispositivos de alimentación para capas de cubrición, a los que están conectados uno tras otro un dispositivo de aplicación para un agente adherente, un dispositivo de aplicación para una capa central, un dispositivo de transporte y un dispositivo de desviación. El dispositivo de aplicación para el agente adherente está compuesto al menos por conducto de alimentación para el agente adherente, una placa giratoria con al menos una abertura de salida lateral así como un accionamiento para la placa giratoria. Como agente adherente pueden usarse sistemas de un componente, por ejemplo a base de poliuretano, tales como prepolímeros que contienen grupos NCO. Otros sistemas de un componente posibles se basan en policloropreno, epóxido o poli(acetato de vinilo). El agente adherente puede construirse también a partir de un sistema de varios componentes, preferentemente a partir de un sistema de dos componentes. Sistemas de dos componentes preferidos son sistemas de poliuretano.
- Un objetivo constante es la mejora de la adherencia entre la espuma y las capas de cubrición en elementos compuestos de espuma. Existe en consecuencia la necesidad de procedimientos alternativos y mejorados para la producción de estos elementos compuestos, que posibilitan especialmente una mejor adherencia entre la espuma y las capas de cubrición en elementos compuestos de espuma con la aparición al mismo tiempo de como mucho alteraciones leves en la zona límite de espuma/capa de cubrición.
- Es por tanto objeto de la invención un procedimiento para la producción de un elemento compuesto de espuma, que comprende las etapas:
- A) proporcionar una capa de cubrición;
 - B) aplicar agente adherente sobre la capa de cubrición, y
 - C) aplicar una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato sobre el compuesto de poliol,
- caracterizado porque el agente adherente está compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3) y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno, polioxipropileno-poliioxietileno y polietercarbonato.

Se descubrió que mediante el uso de polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3), y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno-poliololes, polioxipropileno-polióxietileno-poliololes y polietercarbonato-poliololes, como agente adherente podía mejorarse la adherencia de la espuma a la capa de cubrición con respecto a los sistemas conocidos. Según la presente invención, no se usa así ningún otro agente adherente junto al agente adherente según la invención, que está compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3) y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno-poliololes, polioxipropileno-polióxietileno-poliololes y polietercarbonato-poliololes. Especialmente, mediante el único uso de los agentes adherentes según la invención pueden evitarse problemas que se evitan en sistemas de agente adherente de dos componentes mixtos de forma insuficiente. Los sistemas de agente adherente mixtos de forma insuficiente conducirían a la formación de burbujas o a puntos de rotura en el material compuesto. De manera ventajosa, el uso único de compuestos de poliol posibilita también una humectación de toda la superficie de la capa de cubrición.

Los elementos compuestos de espuma producidos según la invención son adecuados especialmente como elementos de aislamiento térmico.

La etapa A) del procedimiento según la invención se refiere a proporcionar una capa de cubrición. Esto puede producirse en instalaciones de producción continua por ejemplo mediante devanado de una capa de cubrición enrollada desde un rodillo. El tipo de capa de cubrición no está determinado adicionalmente al principio, pudiendo usarse preferentemente los materiales usados habitualmente en el campo del aislamiento térmico para capas de cubrición. El grosor de la capa de cubrición puede ascender por ejemplo a $\geq 200 \mu\text{m}$ a $\leq 5 \text{ mm}$, preferentemente $\geq 300 \mu\text{m}$ a $\leq 2 \text{ mm}$ y de manera especialmente preferente $\geq 400 \mu\text{m}$ a $\leq 1 \text{ mm}$.

En la etapa B) el agente adherente según la invención se aplica sobre una capa de cubrición preparada. La aplicación puede realizarse con técnicas habituales tales como por ejemplo aplicación por pulverización o aplicación por rodillo. El agente adherente según la invención está compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3) y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno-poliololes, polioxipropileno-polióxietileno-poliololes y polietercarbonato-poliololes.

Preferentemente, el agente adherente según la invención presenta una funcionalidad hidroxilo desde 1 hasta 8, de manera especialmente preferente desde 2 hasta 4, de manera muy especialmente preferente desde 2 hasta 3.

Preferentemente, el agente adherente según la invención presenta un índice de hidroxilo en el intervalo desde 15 hasta 500, de manera especialmente preferente desde 20 hasta 200, de manera muy especialmente preferente desde 20 hasta 60.

Preferentemente el agente adherente según la invención presenta una viscosidad medida según la norma DIN 53015 a una temperatura de 25 °C en el intervalo entre 200 y 30000 mPa.s, de manera especialmente preferente en el intervalo entre 200 y 20 000 mPa.s, de manera muy especialmente preferente en el intervalo entre 200 y 10 000 mPa.s.

Como agente adherente se usan polioléteres (B.1) que se producen según procedimientos conocidos. Esto se produce por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio o de potasio, o con alcoholatos alcalinos tales como metilato de sodio, metilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora que contiene unidos de 2 a 8, preferentemente de 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos, para la preparación de polioalquilenololes, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato de trifluoruro de boro entre otros o tierra descolorante como catalizadores de uno o varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. En el sentido de la presente invención, los polioléteres B.1 no contienen ningún material de relleno.

Según la invención, óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, uno tras otro de manera alternante o como mezclas.

Como moléculas iniciadoras se usan preferentemente compuestos seleccionados del grupo que consiste en agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, opcionalmente N-mono, N,N- y N,N'-dialquilsustituidas con de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo, tal como opcionalmente etilendiamina mono- y dialquileo-sustituida, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,2-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiamina, 2,3-, 3,4-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, alcanolamina, tal como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etil-etanolamina, dialcanolaminas, tales como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y trialcanolaminas, tales como por ejemplo trietanolamina, y amoniaco. Preferentemente se usan alcoholes y/o alquilenglicoles polihidroxilados, especialmente de bi- a octahidroxilados tales como por ejemplo

etanodiol, propano-1,2 y -1,3-diol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa así como mezclas de al menos dos alcoholes polihidroxilados.

5 Como poliésteres pueden usarse también copolímeros que pueden prepararse mediante la adición de óxidos de alquileo y un monómero adicional (tal como por ejemplo anhídridos, dióxido de carbono) a la molécula iniciadora, tal como por ejemplo polietercarbonatopolioles. La preparación de polietercarbonatopolioles mediante la adición catalítica de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a moléculas iniciadoras H-funcionales se describe, por ejemplo, en Inoue y col., *Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie* 130, 210-220, 1969.

10 Los poliésteres son preferentemente polioxipropilen- y polioxipropilen-polioxietileno. Los poliésteres presentan preferentemente una funcionalidad desde 2 hasta 8 y de manera especialmente preferente índices de hidroxilo desde 20 hasta 500.

Los poliésteres (B.1) pueden usarse individualmente o en forma de mezclas con otros poliésteres o en forma de mezclas con otros agentes adherentes B.3 y B.4. Preferentemente, como agente adherente se usa una mezcla de poliéster (B.1) y dispersión de poliurea (B.3).

15 Preferentemente, el poliéster presenta una viscosidad medida según la norma DIN 53015 a una temperatura de 25 °C en el intervalo entre 200 y 30 000 mPa.s, de manera especialmente preferente en el intervalo entre 200 y 20 000 mPa.s, de manera muy especialmente preferente en el intervalo entre 200 y 10 000 mPa.s.

20 Como agente adherente se usan según la invención también dispersiones de poliurea (B.3). Las dispersiones de poliurea en el sentido según la invención son poliésteres que contienen material de relleno, siendo el material de relleno un producto de reacción de un di y/o poliisocianato con diaminas y/o hidrazina. Preferentemente, la dispersión de poliurea se obtiene mediante la reacción de diaminas y/o hidrazina con di- y/o poliisocianatos en presencia de un poliéster según el componente B.1 (dispersiones de PHD).

25 Las dispersiones de poliurea según el componente B.3 (dispersión de PHD) se producen por ejemplo mediante la polimerización *in situ* de un di- y/o poliisocianato o de una mezcla de isocianato con una diamina y/o hidrazina en un poliéster según el componente B.1. Preferentemente, la dispersión de PHD se produce mediante la reacción de una mezcla de isocianato del 75 % en peso al 85 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato (2,4-TDI) y del 15 % en peso al 25 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato (2,6-TDI) con una diamina y/o hidrazina en un poliéster según B.1, preferentemente un poliéster producido mediante alcoxilación de un iniciador trifuncional (tal como por ejemplo glicerina y/o trimetilolpropano). Procedimientos para la preparación de dispersiones de PHD se describen por ejemplo en los documentos US 4.089.835 y US 4.260.530.

30 Las dispersiones de poliurea contienen preferentemente un contenido en material de relleno de desde el 1 % en peso hasta el 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 % en peso al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente de 10 % en peso al 25 % en peso.

35 Como agente adherente se usan poliésteres (B.4). Los poliésteres (B.4) se producen especialmente a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihidroxilados preferentemente alcanodiolos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, dialquilenglicoles y/o alcanotrioles con 3 a 6 átomos de carbono. Según la invención, los ácidos dicarboxílicos usados se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse a este respecto tanto individualmente como en mezcla. En lugar de los ácidos dicarboxílicos pueden usarse también los correspondientes derivados de ácido carboxílico tales como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como alcoholes bi- y polihidroxilados, especialmente alcanodiolos y dialquilenglicoles pueden usarse según la invención compuestos del grupo que consiste en etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol.

Además pueden usarse poliésteres de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos por ejemplo ácido ω -hidroxycaproico.

50 Para la preparación de los poliésteres pueden polimerizarse los ácidos dicarboxílicos orgánicos por ejemplo aromáticos y preferentemente alifáticos y/o sus derivados y los alcoholes y/o alquilenglicoles polihidroxilados sin catalizador o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, de manera conveniente en una atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, helio, argón entre otros en la masa fundida a temperaturas desde 150 °C hasta 250 °C, preferentemente de 180 °C a 220 °C, opcionalmente a presión reducida hasta el índice de acidez deseado, que de manera ventajosa es menor de 10, preferentemente menor de 2.

55 Según una forma de realización preferida, la mezcla de esterificación se policondensa a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta un índice de acidez desde 80 hasta 30, preferentemente de 40 a 30, a presión normal y a continuación a una presión inferior a 50 kPa, preferentemente de 5 a 15 kPa. Como catalizadores de

- 5 esterificación se tienen en cuenta por ejemplo catalizadores de hierro, de cadmio, de cobalto, de plomo, de zinc, de antimonio, de magnesio, de titanio y de estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. La policondensación puede realizarse sin embargo también en fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes arrastradores tales como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación.
- Para la preparación de los poliésteres se policondensan los ácidos dicarboxílicos orgánicos y/o sus derivados y los alcoholes polihidroxilados de manera ventajosa en una relación molar de 1:1 a 1,8, preferentemente 1:1,05 a 1,2. Los poliésteres obtenidos presentan preferentemente una funcionalidad de desde 2 hasta 4, especialmente de 2 a 3, y un índice de hidroxilo de desde 20 hasta 140, preferentemente de 20 a 40.
- 10 Preferentemente, el poliéster presenta una viscosidad medida según la norma DIN 53015 a una temperatura de 25 °C en el intervalo entre 200 y 30 000 mPa.s, de manera especialmente preferente en el intervalo entre 200 y 20 000 mPa.s, de manera muy especialmente preferente en el intervalo entre 200 y 10 000 mPa.s.
- El grosor de la capa de agente adherente puede ascender por ejemplo a $\geq 10 \mu\text{m}$ a $\leq 500 \mu\text{m}$, preferentemente de $\geq 20 \mu\text{m}$ a $\leq 200 \mu\text{m}$ y de manera especialmente preferente de $\geq 25 \mu\text{m}$ a $\leq 100 \mu\text{m}$.
- 15 El uso de los componentes B.1, B.3, y/o B.4 como agente adherente permite interrupciones durante la producción de elementos compuestos de espuma, sin que de este modo se produzca una mayor cantidad de productos defectuosos. Mientras que los agentes adherentes convencionales a base de sistemas de 2-componentes reaccionan en menos tiempo, los componentes B.1, B.3, y/o B.4 no son reactivos como agente adherente en sí o con sí mismos. Por tanto, de manera ventajosa puede detenerse la producción de elementos compuestos de espuma siempre que aparezcan problemas en el proceso de producción, sin que deban desecharse grandes cantidades de material.
- 20 En la etapa C) sobre la capa del agente adherente (componentes B.1, B.3, y/o B.4) se aplica una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato. Esto puede producirse también en una instalación de producción continua. Esta capa puede encontrarse por ejemplo en un grosor de $\geq 2 \text{ cm}$ a $\leq 28 \text{ cm}$, desde $\geq 3 \text{ cm}$ hasta $\leq 26 \text{ cm}$ y preferentemente desde $\geq 4 \text{ cm}$ hasta $\leq 24 \text{ cm}$. Pueden mezclarse los componentes de reacción sólo inmediatamente antes de la aplicación en un cabezal de mezclado y aplicarse la mezcla de reacción que lleva a espuma directamente sobre la capa del agente adherente. Especialmente es ventajoso el uso de espumas que comprenden poliisocianurato o principalmente poliisocianurato, dado que éstas presentan también buenas propiedades de protección contra la llama incluso con un contenido reducido en agentes protectores contra la llama.
- 25 Para la preparación de la capa de espuma se usan los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y especialmente aromáticos habituales. Preferentemente, se usan diisocianato de toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI) y especialmente mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno-polimetileno (MDI bruto). Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato se tienen en cuenta en general aquéllos que portan en la molécula dos o varios grupos reactivos seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH_2 y grupos CH ácidos tales como grupos β -diceto. Preferentemente, se usan polieteroles y/o poliesteroles, prefiriéndose poliésteres. El índice de hidroxilo de los polieteroles y/o poliesteroles usados asciende preferentemente a de 25 a 800 mg de KOH/g, las masas moleculares son en general superiores a 400 g/mol.
- 30 Es posible que la capa de espuma, entendiéndose generalmente también la espuma de la capa de espuma, presente una estructura de célula cerrada desde $\geq 85 \%$ hasta $\leq 100 \%$, preferentemente desde $\geq 90 \%$ hasta $\leq 100 \%$, que puede determinarse según la norma DIN ISO 4590. Además, la capa de espuma puede presentar un diámetro celular medio según la norma ASTM 3576-77 de $\geq 10 \mu\text{m}$ hasta $\leq 600 \mu\text{m}$, preferentemente de $\geq 50 \mu\text{m}$ hasta $\leq 400 \mu\text{m}$.
- 35 Naturalmente, en el procedimiento según la invención puede aplicarse tras la etapa C) sobre la capa de espuma una vez más una capa del agente adherente tal como en la etapa B) y a continuación de esto una capa de cubrición adicional tal como se describe en la etapa A). Se obtiene entonces un elemento compuesto de espuma dotado a ambos lados con una capa de cubrición. El procedimiento puede realizarse por ejemplo en una instalación de cinta doble convencional.
- 40 En una forma de realización del procedimiento según la invención, el material de la capa de cubrición comprende aluminio, acero, betún, papel, materiales no tejidos de mineral, materiales no tejidos que comprenden fibras orgánicas, placas de plástico, láminas de plástico y/o planchas de madera. Se prefiere especialmente cuando la capa de cubrición es metal aluminio o acero. La capa de cubrición, especialmente el aluminio o el acero pueden estar recubiertos. Los agentes adherentes usados según la invención dan como resultado una adherencia especialmente buena especialmente entre espuma de poliisocianurato y capa de cubrición de aluminio o capa de cubrición de acero.
- 45 En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención, el agente adherente se aplica sobre la capa de cubrición en una cantidad desde $\geq 20 \text{ g/m}^2$ hasta $\leq 50 \text{ g/m}^2$. Esto representa, con respecto a procedimientos conocidos, una reducción de la cantidad necesaria de agente adherente. La cantidad de los agentes adherentes
- 50
- 55

aplicada sobre la capa de cubrición puede encontrarse también en un intervalo de desde $\geq 25 \text{ g/m}^2$ hasta $\leq 35 \text{ g/m}^2$. Es decir, en conjunto resulta a este respecto un ahorro de material (menos agente adherente).

5 En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención, la capa de cubrición se calienta tras la aplicación del agente adherente y de las mezclas de reacción para la producción de la capa de espuma hasta una temperatura desde $\geq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $\leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferente desde $\geq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $\leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Mediante el calentamiento de la capa de cubrición se acelera la reacción del agente adherente con otras capas y en conjunto se obtiene un compuesto más sólido. La capa de cubrición puede calentarse antes de la aplicación del agente adherente también de manera especialmente preferente hasta una temperatura desde $\geq 45 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $\leq 55 \text{ }^\circ\text{C}$.

10 En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención, la capa de espuma puede obtenerse a partir de la reacción de un poliisocianato y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en mezclas de reacción que comprenden poliolésteres y polioléteres, en el que en la mezcla de reacción al inicio de la reacción, la relación molar de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos isocianato (tales como por ejemplo grupos hidroxilo) asciende desde $\geq 1:1$ hasta $\leq 5:1$. En general, esta situación se expresa mediante el número característico. El número característico (también denominado índice) indica la relación porcentual de la cantidad de isocianato real usada con respecto a la cantidad de grupos isocianato (NCO) estequiométrica, es decir, calculada:

$$\text{Número característico} = \left[\frac{\text{cantidad de isocianato usada}}{\text{cantidad de isocianato calculada}} \right] \cdot 100 \quad (\text{I})$$

20 En otras palabras, el número característico de esta mezcla de reacción asciende de 100 a 500. El número característico puede ascender también a ≥ 150 hasta ≤ 350 o de ≥ 200 hasta ≤ 300 . Con tales números característicos se obtienen principalmente espumas de poliisocianurato que, tal como ya se expuso, les basta con cantidades reducidas de agentes protectores contra la llama y que no obstante pueden unirse mediante el procedimiento según la invención de manera fija a las capas de cubrición, especialmente capas de cubrición de aluminio. La espuma de poliisocianurato es preferentemente una espuma rígida, definida por medio de su tensión de compresión a un 10 % de recalcado o desde $\geq 100 \text{ kPa}$ hasta $\leq 300 \text{ kPa}$. Esta tensión de compresión o resistencia a la compresión puede determinarse según la norma DIN 53421/DIN EN ISO 604. Puede encontrarse también en un intervalo de $\geq 150 \text{ kPa}$ hasta $\leq 250 \text{ kPa}$ o de $\geq 180 \text{ kPa}$ hasta $\leq 280 \text{ kPa}$.

25 Preferentemente, en el procedimiento según la invención, en el que la capa de espuma puede obtenerse a partir de la reacción de al menos un poliisocianato y una mezcla de reacción que comprende al menos polioléster y opcionalmente polioléter con un número característico desde ≥ 150 hasta ≤ 350 , de manera especialmente preferente de ≥ 200 a ≤ 300 , se usa como agente adherente una mezcla de polioléter (B.1) y dispersión de poliurea (B.3), preferentemente en una relación de B.1 con respecto a B.3 de 3:1 hasta 1:3, y ascendiendo preferentemente el contenido en sólidos de la mezcla de agente adherente del 10 al 30 % en peso.

30 En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención, la densidad aparente de la capa de espuma asciende de $\geq 25 \text{ g/l}$ a $\leq 48 \text{ g/l}$, de manera especialmente preferente de $\geq 35 \text{ g/l}$ a $\leq 45 \text{ g/l}$. Puede determinarse por medio de la norma ISO 845. También es posible que la densidad aparente ascienda de manera muy especialmente preferente a de $\geq 37 \text{ g/l}$ a $\leq 42 \text{ g/l}$, aún más preferentemente de $\geq 39 \text{ g/l}$ a $\leq 40 \text{ g/l}$. Independientemente de esto es además posible que la capa de espuma, entendiéndose generalmente también la espuma de la capa de espuma, presente estructura de célula cerrada de desde $\geq 85 \%$ hasta $\leq 100 \%$, preferentemente desde $\geq 90 \%$ hasta $\leq 100 \%$, que puede determinarse según la norma DIN ISO 4590. Además, la capa de espuma puede presentar un diámetro celular medio según la norma ASTM 3576-77 de desde $\geq 10 \mu\text{m}$ hasta $\leq 600 \mu\text{m}$, preferentemente desde $\geq 50 \mu\text{m}$ hasta $\leq 400 \mu\text{m}$.

35 La presente invención se refiere además al uso de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioléter (B.1) y dispersión de poliurea (B.3) como agente adherente en la producción de elementos compuestos de espuma. Detalles de los polioléteres (B.1) y dispersiones de poliurea (B.3) usados como agente adherente se describieron ya anteriormente, de modo que puede remitirse completamente a ello.

45 Un objeto adicional de la presente invención es un elemento compuesto de espuma, obtenido mediante un procedimiento según la invención, ascendiendo la fuerza adhesiva entre la capa de cubrición y la capa de espuma de $\geq 0,20 \text{ N/mm}^2$ a $\leq 1,00 \text{ N/mm}^2$, de manera especialmente preferente de $\geq 0,20 \text{ N/mm}^2$ a $\leq 0,50 \text{ N/mm}^2$, de manera muy especialmente preferente de $\geq 0,20 \text{ N/mm}^2$ a $\leq 0,30 \text{ N/mm}^2$. Especialmente la capa de espuma puede ser a este respecto una capa de espuma de poliisocianurato. La fuerza adhesiva se mide a este respecto de manera ventajosa en apoyándose en la norma DIN 53292. En el uso práctico se considera especialmente ventajoso un límite inferior de $0,20 \text{ N/mm}^2$ para una fuerza adhesiva suficiente.

50 Por lo tanto, es objeto de la invención también un elemento compuesto de espuma, que contiene las capas

- (α) una capa de cubrición,
- (β) un agente adherente compuesto por al menos un compuesto del grupo que consiste en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3) y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno-poliololes, polioxipropileno-poliioxietileno-poliololes y polietercarbonatopoliololes,
- (γ) una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato,

estando dispuestas las capas en la sucesión (α)-(β)-(γ), preferentemente en la sucesión (α)-(β)-(γ)-(β)-(α).

Ejemplos

Se sometió a prueba la fuerza adhesiva apoyándose en la norma DIN 53292. La realización se diferencia a este respecto del ensayo de tracción en perpendicular al plano de la capa de cubrición según la norma DIN 53292-82 por el diferente grosor de muestra y el número de capas de cubrición. En el ensayo según la norma DIN 53292-82 se toma como base el grosor total de las capas de cubrición. A este respecto, la zona más débil de la muestra total determina el sitio de rotura. Por el contrario, el ensayo de adherencia permite en la variación descrita en este caso una valoración de la adherencia en cuanto a los lados. Para la toma de muestras, se corta por tanto un elemento compuesto en perpendicular a las capas de cubrición. En la medición se usan muestras cuadradas, cuya longitud lateral asciende a 50 mm y su altura de muestra a 15 mm (incluyendo la capa de cubrición).

Para la determinación de las de las perturbaciones en la zona límite espuma/capa de cubrición ("formación de burbujas") se atemperó el elemento compuesto de metal durante 1 h a 105 °C. Entonces se retiró la capa de cubrición superior o inferior del elemento compuesto de metal. Se sometió a prueba si además de la estructura celular regular de la espuma rígida de poliuretano aparecían también cavidades por colapso.

- 15 Ninguna perturbación: ninguna cavidad por colapso.
 Perturbación ligera: número de cavidades por colapso: desde 1 hasta menos de 5 piezas con en cada caso un diámetro inferior a 5 mm.
 Perturbación media: número de cavidades por colapso desde 5 hasta menos de 10 piezas y/o diámetro de las cavidades por colapso desde 5 hasta 10 mm.
 20 Perturbación intensa: número de cavidades por colapso de al menos 10 piezas y/o diámetro de las cavidades por colapso superior a 10 mm.

En los ejemplos se usaron los siguientes agentes adherentes:

- Agente adherente HV A: dispersión de poliurea a base de un polioléter de glicerina, óxido de etileno, y óxido de propileno, con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g.
 25 Agente adherente HV B: poliol de polímero a base de un polioléter de glicerina, óxido de etileno, y óxido de propileno, con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g, que contiene un 20 por ciento en peso de un material de relleno a base de SAN (60/40)
 Agente adherente HV C: poliol de polímero a base de un polioléter de glicerina, óxido de etileno, y óxido de propileno, con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 20 mg de KOH/g, que contiene un 43 por ciento en peso de un material de relleno a base de SAN (60/40)
 30 Agente adherente HV D: una mezcla compuesta por un 50 por ciento en peso del agente adherente HV C y un 50 por ciento en peso de un polioléter de glicerina, óxido de etileno, y óxido de propileno, con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g.
 Agente adherente HV E: polioléter de glicerina, óxido de etileno, y óxido de propileno, con una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g.
 35

Ejemplos 1 a 6:

Sistema de espuma 1:

Componente a:

- 39 partes en peso de polieteresterpoliol 1 (preparado haciéndose reaccionar en una primera etapa anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y etilenglicol para dar un polioléster, al que se le realizó una prolongación de cadena en una segunda etapa con óxido de etileno. El polieteresterpoliol 1 resultante presentó una funcionalidad de 2 y un índice de hidroxilo de 310 mg de KOH/g);
 40 15,7 partes en peso de polioléter 1 (preparado a partir de propilenglicol como compuesto iniciador y óxido de propileno y óxido de etileno; el polioléter 1 resultante presentó una funcionalidad de 2 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g);
 45 12 partes en peso de polioléter 2 (preparado a partir de azúcar y etilenglicol como compuestos iniciadores así como óxido de propileno, el polioléter 1 resultante presentó una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 380 mg de KOH/g);
 25 partes en peso de agente protector contra la llama 1 (triscloroisopropilfosfato, TCPP);
 50 5 partes en peso de estabilizador 1 (estabilizador que contiene silicona);
 2,5 partes en peso de polioléster 1 (preparado a partir de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol; el polioléster 1 resultante presentó un índice de hidroxilo de índice OH de 795 mg de KOH/g);
 0,8 artes en peso de agua.

Componente b:

- 55 Desmodur 44V70L (MDI polimérico, que puede obtenerse de Bayer Material Science AG).

Los componentes a y b se mezclaron entre sí en la relación a:b = 100:200. Para la producción de un elemento compuesto de metal con 200 mm de grosor se añadieron como agente expansivo además 13 partes en peso de pentano, así como 3 partes en peso del catalizador de trimerización acetato de potasio y 0,6 partes en peso de una mezcla de un 76 % en peso de ciclohexildimetilamina y un 24 % en peso de pentametiltriethylendiamina, refiriéndose estos datos de partes en peso a 100 partes en peso del componente A.

La composición de agente adherente se aplicó sobre una chapa de acero calentada previamente hasta 40 °C con un dispositivo, tal como se describe en el documento EP 1 593 438 A2. La cantidad de agente adherente usada está indicada en cada caso en la tabla 1. A continuación se aplicó sobre esto una espuma de poliisocianurato con la composición mencionada anteriormente según el sistema de espuma 1.

Tabla 1. Ensayos con el sistema de espuma 1

Ejemplo	Agente adherente	Cantidad aplicada de agente adherente [g/m ²]	Fuerza adhesiva [N/mm ²]	Formación de burbujas
1 (Comp.)	Sin agente adherente	-	0,13	ninguna
2	HV A	32	0,25	ninguna
3	HV B	39	0,16	intensa
4	HV C	32	0,19	intensa
5	HV D	45	0,27	ligera
6	HV E	34	0,18	ligera
Comp. = Ejemplo de comparación				

En los ensayos de los ejemplos 2 a 6 se muestra que mediante el uso de poliésteres como agentes adherentes se consigue una mejora de las fuerzas adhesivas.

Ejemplos 7 a 10:

Sistema de espuma 2:

Componente a:

63,8 partes en peso de un poliéster 2 (preparado a partir de anhídrido de ácido ftálico, ácido adípico, monoetilenglicol y dietilenglicol; el poliéster 2 resultante presentó un índice de hidroxilo de 240 mg de KOH/g);
 5 partes en peso de un poliéster 2 (preparado a partir de trimetilolpropano como compuesto iniciador y óxido de etileno; el poliéster 2 resultante presentó una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 240 mg de KOH/g);
 2,2 partes en peso de un poliéster 1 (preparado a partir de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol; el poliéster 1 resultante presentó un índice de hidroxilo de índice de OH de 795 mg de KOH/g);
 20 partes en peso de agente protector contra la llama TCPP;
 5 partes en peso de agente protector contra la llama TEP;
 4 partes en peso de estabilizador que contiene silicona.

Componente b:

Desmodur 44V70L (MDI polimérico, que puede obtenerse de Bayer Material Science AG).

Los componentes a y b se mezclaron entre sí en la relación a:b = 100:160. Para la producción de un elemento compuesto de metal con 40 mm de grosor se añadieron como agente expansivo además 15 partes en peso de pentano, así como 5 partes en peso del catalizador de trimerización octoato de potasio, refiriéndose estos datos de partes en peso a 100 partes en peso del componente A.

La composición de agente adherente se aplicó sobre una chapa de acero calentada previamente hasta 40 °C por medio de pistola aerográfica. La cantidad de agente adherente usada está indicada en cada caso en la tabla 2. A continuación se aplicó sobre esto una espuma de poliisocianurato con la composición mencionada anteriormente según el sistema de espuma 2.

Tabla 2. Ensayos de fuerza adhesiva con el sistema de espuma 2.

Ejemplo	Agente adherente	Cantidad aplicada de agente adherente [g/m ²]	Fuerza adhesiva [N/mm ²]	Formación de burbujas
7 (Comp.)	Sin agente adherente	-	0,17	ligera ¹⁾
8	HV D	18	0,20	ninguna
9	HV D	25	0,34	ninguna
10	HV D	32	0,20	ninguna
Comp. = Ejemplo de comparación ¹⁾ perturbaciones ligeras en la zona límite espuma/chapa de acero (lado inferior de producción)				

5 En la serie de ensayos con el sistema de espuma 2, tras el atemperado de los elementos compuestos en el ensayo de referencia sin agente adherente, se mostraron perturbaciones ligeras en la zona límite espuma/chapa de acero en el lado inferior de producción.

El valor de fuerza adhesiva ventajoso para una producción de paneles convencionales de al menos 0,2 N/mm² se consigue con el agente adherente D en el sistema de espuma 2 (ejemplos 8 a 10).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un elemento compuesto de espuma, que comprende las etapas:
- 5 A) preparar una capa de cubrición;
B) aplicar agente adherente sobre la capa de cubrición y
C) aplicar una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato sobre el agente adherente,
- caracterizado porque** el agente adherente consistente en al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3) y polioléster (B.4), estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polioxipropileno-poliol, polioxipropileno-poliioxietileno-poliol y polietercarbonato-poliol.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de la capa de cubrición comprende aluminio, acero, betún, papel, materiales no tejidos de mineral, materiales no tejidos que comprenden fibras orgánicas, placas de plástico, láminas de plástico y/o planchas de madera.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente adherente presenta una funcionalidad hidroxilo desde 2 hasta 8.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente adherente presenta un índice de hidroxilo en el intervalo desde 15 hasta 500.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente adherente consistente en al menos un compuesto seleccionado del grupo consiste en polioléter (B.1).
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente adherente se aplica sobre la capa de cubrición en una cantidad de $\geq 20 \text{ g/m}^2$ hasta $\leq 50 \text{ g/m}^2$.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de cubrición es calentada antes de la aplicación del agente adherente a una temperatura de $\geq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $\leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de espuma puede obtenerse a partir de la reacción de un poliisocianato y al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en mezclas de reacción que comprenden poliolésteres y polioléteres, en el que en la mezcla de reacción al inicio de la reacción, la relación molar de grupos isocianato asciende de $\geq 100:100$ a $\leq 400:100$ con respecto a grupos hidroxilo.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la densidad aparente de la capa de espuma asciende de $\geq 30 \text{ g/l}$ a $\leq 48 \text{ g/l}$.
- 30 10. Elemento compuesto de espuma en el que las capas contienen (α) una capa de cubrición, (β) un agente adherente consistente en al menos un compuesto del grupo consistente en polioléter (B.1), dispersión de poliurea (B.3), polioléster (B.4) y (γ) una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato, estando dispuestas las capas en la sucesión (α)-(β)-(γ) y estando seleccionado el polioléter (B.1) de al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en polioxipropileno-poliol, polioxipropileno-poliioxietileno-poliol y polietercarbonato-poliol.
- 35 11. Elemento compuesto de espuma según la reivindicación 10, estando dispuestas las capas en la sucesión (α)-(β)-(γ)-(β)-(α).