

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 153**

51 Int. Cl.:

B32B 5/20 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2014 PCT/EP2014/077915**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091451**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014 E 14812518 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3083232**

54 Título: **Procedimiento para la producción de elementos de material compuesto de espuma rígida con agentes adherentes reactivos con isocianato**

30 Prioridad:

19.12.2013 EP 13198526

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

21.04.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

KAMPF, GUNNAR

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 755 153 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 elementos de material compuesto de espuma rígida con agentes adherentes reactivos con isocianato.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto, que comprende al menos las etapas de proporcionar una capa de cubierta; aplicar una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos sobre la capa de cubierta; y aplicar una composición Z2, que es adecuada para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, sobre la capa aplicada previamente, así como a elementos de material compuesto, que pueden obtenerse u obtenidos según un procedimiento de este tipo.

10 En la fabricación continua de elementos metálicos tipo sándwich 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 cubierta metálica a la espuma, en particular cuando la espuma es una espuma de poliisocianurato. Por lo tanto, en el mercado están establecidos sistemas de agente adherente de poliuretano de dos componentes, tal como se divulga, por ejemplo, en el documento EP 1516720, pero también se conoce el uso de agentes adherentes de un solo componente a base de isocianatos modificados con grupos terminales NCO y un contenido de grupos NCO libres del 10 al 29 % y se describe en el documento WO 2010/136126. Ambos procedimientos llevan a una mejora de la adherencia de la capa de cubierta metálica a la espuma.

15 También en el documento EP 2 295 237 A1 se describe un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto de espuma, que comprende las etapas de proporcionar una capa de cubierta, aplicar una capa de agente adherente sobre la capa de cubierta, en el que la capa de agente adherente comprende una dispersión de agente adherente así como aplicar una capa de espuma que comprende poliuretano y/o poliisocianurato sobre la capa de agente adherente. A este respecto, se describe el uso de una dispersión acuosa de policloropreno como agente adherente en la producción de elementos de material compuesto de espuma.

20 Las desventajas del uso de un sistema de agente adherente de poliuretano de dos componentes en la producción de elementos de metal de tipo sándwich a base de espumas rígidas de poliuretano se basan en la generación de unos desechos relativamente altos al comienzo y al final de una fase de producción, en la homogeneización posiblemente insuficiente del agente adherente y deterioros de la adherencia asociados con ello, así como el hecho de que, al usarse esta tecnología, la reactividad del agente adherente usado tiene que adaptarse a la planta de producción respectiva, para obtener buenos valores de adhesión.

25 Las desventajas del uso de un sistema de agente adherente de un componente a base de isocianatos modificados con grupos terminales NCO en la producción se basan en la viscosidad habitualmente bastante alta de los prepolímeros usados y la escasa aplicabilidad. Además, tiene que aplicarse una cantidad pequeña de agente adherente de la manera más uniforme posible a lo largo de la anchura de la capa de cubierta. Los métodos de aplicación usados habitualmente llevan fácilmente a la formación de aerosoles de isocianato, que son preocupantes para la salud. Además, se genera asimismo un desecho relativamente alto con tiempos de inactividad más largos entre dos fases de producción, dado que el isocianato prepolimérico reacciona con la humedad del aire.

30 Por lo tanto, era objetivo de la invención generar un agente adherente para mejorar la adherencia de espumas rígidas de poliuretano, en particular espumas rígidas de poliisocianurato, a capas de cubierta metálicas, sin tener que contar a este respecto con las desventajas técnicas mencionadas anteriormente de las soluciones ya existentes. En particular, el agente adherente será inofensivo para la salud, podrá aplicarse fácilmente y también será aún efectiva después de períodos de inactividad más largos entre dos fases de producción. Asimismo era objetivo de la invención desarrollar un procedimiento para la producción de elementos de material compuesto de espuma, en los que se mejora la adherencia entre el núcleo de espuma, principalmente el núcleo de espuma rígida de poliuretano, y la capa de cubierta, y en especial el núcleo de espuma rígida de poliisocianurato y la capa de cubierta.

35 De acuerdo con la invención, este objetivo se logra mediante un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto, que comprende al menos las etapas:

- 40 A) proporcionar una capa de cubierta;
 B) aplicar una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos sobre la capa de cubierta;
 50 C) aplicar una composición Z2, que es adecuada para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa B),

en el que la composición Z1 contiene menos del 5 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas.

Sorprendentemente se encontró que el objetivo de acuerdo con la invención se consigue mediante el uso de una composición Z1 que contiene un compuesto reactivo con isocianato como agente adherente, que se aplica antes de la verdadera aplicación de espuma.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende al menos las etapas A), B) y C). Sin embargo, de acuerdo con la invención, el procedimiento puede comprender también etapas adicionales.

De acuerdo con la etapa A), se proporciona una capa de cubierta. Esto puede tener lugar en plantas de producción continuas, por ejemplo, desenrollando una capa de cubierta enrollada de un rollo. El tipo de capa de cubierta puede variar ampliamente, usándose preferentemente materiales empleados habitualmente en el en el ámbito del aislamiento térmico para capas de cubierta. El grosor de la capa de cubierta puede ascender, por ejemplo, a de 0,01 mm a 5 mm, preferentemente de 0,05 mm a 2 mm, de manera especialmente preferente de 0,1 mm a 1 mm, más específicamente de 0,2 mm a 0,8 mm y específicamente de 0,3 mm a 0,7 mm.

De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere por consiguiente a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la capa de cubierta es una lámina de metal. De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la capa de cubierta presenta un grosor en el intervalo de 0,01 mm a 5,0 mm.

De acuerdo con la etapa B), se aplica una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos sobre la capa de cubierta. La aplicación puede tener lugar a este respecto con técnicas habituales tales como la pulverización o la aplicación por rodillo.

20 De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la composición Z1 se aplica mediante pulverización o aplicación por rodillo.

La composición Z1 contiene en el contexto de la presente invención al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos. De acuerdo con la invención, la composición Z1 también puede contener dos o más compuestos reactivos frente a isocianatos. En el contexto de la presente invención, como compuestos reactivos frente a isocianatos son adecuados en principio todos los compuestos que presentan grupos funcionales, que son reactivos frente a isocianatos. Son adecuados en particular compuestos con grupos OH-funcionales, compuestos con grupos NH-funcionales y compuestos con grupos SH-funcionales. A este respecto, la expresión "compuestos con grupos NH-funcionales" abarca aminas tanto primarias como secundarias.

De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere por consiguiente a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en donde el al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos se selecciona del grupo que consiste en compuestos con grupos OH-funcionales, compuestos con grupos NH-funcionales y compuestos con grupos SH-funcionales. A este respecto, pueden emplearse de acuerdo con la invención también mezclas de dos o más de los compuestos mencionados. Además, preferentemente se emplean compuestos reactivos frente a isocianatos seleccionados del grupo que consiste en compuestos con grupos OH-funcionales y compuestos con grupos NH-funcionales. Los compuestos reactivos frente a isocianatos de acuerdo con la invención se seleccionan de manera especialmente preferente del grupo que consiste en compuestos con grupos OH-funcionales.

De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que el al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos se selecciona del grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, compuestos que portan grupos éster y grupos éter, compuestos que portan grupos uretano, éster y/o éter, y compuestos que portan grupos uretano.

De acuerdo con la invención, se prefieren compuestos reactivos frente a isocianatos que reaccionan con isocianatos sin liberación de gases. En el contexto de la presente invención, se prefieren adicionalmente compuestos reactivos frente a isocianatos, que no reaccionan en sí mismos ni con el aire ni la humedad de aire.

Preferentemente, en el caso de los compuestos reactivos frente a isocianatos se trata de poliéteres y/o poliésteres y/o compuestos que presentan tanto grupos éster como éter, y/o compuestos que incluyen funciones uretano, éster y/o éter, preferentemente de poliéteres y/o poliésteres y/o compuestos que incluyen tantos grupos éster como éter, de manera especialmente preferente de poliéteres y/o poliésteres, específicamente de poliéteres.

De acuerdo con la invención, como compuestos reactivos frente a isocianatos se prefieren especialmente polieterpolioles. Los polieterpolioles pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquilenos con 2 a 4 átomos de carbono con hidróxidos de metal

- alcalino, tales como hidróxido de sodio o de potasio, alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores de alcoxilación amínicos tales como dimetiletanolamina (DMEA), imidazol o derivados de imidazol con el uso de al menos una molécula iniciadora o mezcla de moléculas iniciadoras, que contiene unidos, de media, de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato-fluoruro de boro o arcilla descoloradora. Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alternante uno tras otro o como mezclas. Óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, de manera especialmente preferente óxido de propileno.
- Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta, por ejemplo, los compuestos mencionados a continuación: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, dado el caso N-mono-, N,N- y N,N'-dialquilsustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tal como etilendiamina dado el caso mono- y dialquilsustituida, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano. Se prefieren especialmente las aminas diprimarias mencionadas, por ejemplo, etilendiamina. Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta asimismo: alcanolaminas, tales como, por ejemplo, etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, tales como, por ejemplo, dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas, tales como, por ejemplo, trietanolamina, y amoniaco. Preferentemente se usan alcoholes di- o polihidroxilados (también denominados "iniciadores"), tales como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol y, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa. Se prefiere especialmente el uso de un iniciador o mezcla iniciadora con una funcionalidad OH menor o igual a 6, preferentemente menor o igual a 5, de manera especialmente preferente menor o igual a 4, más específicamente menor o igual a 3 y en especial menor o igual a 2. También existe la posibilidad de añadir ácidos grasos o derivados de ácido graso, por ejemplo, ésteres de ácido graso a la mezcla iniciadora, de modo que se esterifica una cierta proporción de funciones OH durante la alcoxilación por el ácido graso.

- Además, pueden emplearse poliesteroles como compuesto reactivo frente a isocianatos en la composición Z1. Poliesterpolioles adecuados pueden prepararse a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles y/o polioles, o alcoxilatos de los mismos, de manera especialmente preferente dioles y/o trioles, o alcoxilatos de los mismos.

- Como ácidos dicarboxílicos se tienen en cuenta, en particular: 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 libres, pueden emplearse también los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan preferentemente ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en mezcla o solos. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se usan preferentemente mezclas de ácido dicarboxílico de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico en relaciones de cantidades de, por ejemplo, 20 a 35: 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di- y polihidroxilados, en particular dioles y/o trioles son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol, o sus alcoxilatos. Preferentemente se usan etanodiol, dietilenglicol, glicerol, o sus alcoxilatos o mezclas de al menos dos de los polioles mencionados. Asimismo pueden emplearse poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo, épsilon-caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxycaproico.

- Para la preparación de los poliesterpolioles se tienen en cuenta también materiales de partida de base biológica y/o sus derivados, tales como, por ejemplo, aceite de ricino, ácidos polihidroxigrasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de alcaravea negra, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de semilla de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de cacahuete, aceite de hueso de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa mosqueta, aceite de cártamo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácido graso modificados con hidroxilo a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico α y γ , ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

- Siempre que se empleen poliesteroles como compuesto reactivo frente a isocianatos en la composición Z1, entonces estos incluyen preferentemente menos del 20 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 15 % en peso, más específicamente, menos del 10 % en peso, especialmente menos del 5 % en peso y específicamente el 0 % en peso con respecto al peso del poliesterol de ácidos grasos. Asimismo, pueden usarse compuestos en los que se alcoxilan poliésteres como iniciadores de acuerdo con el procedimiento ya descrito.

- De acuerdo con la invención, la composición Z1 también puede uno o varios compuestos reactivos frente a isocianatos, en particular uno o varios compuestos seleccionados del grupo de polieteroles y poliesteroles. En este caso, se prefiere que el contenido de poliesterol sea inferior al 90 % en peso, preferentemente inferior al 50 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 25 % en peso, más especialmente inferior al 10% en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos en la composición Z1. Preferentemente, el compuesto reactivo frente a isocianatos en la composición Z1 se compone exclusivamente de alcoxilatos de un iniciador o de una mezcla iniciadora. Preferentemente, no se usan poliesteroles como compuesto reactivo frente a isocianatos en la composición Z1.
- Preferentemente, la masa molar del/de los compuesto(s) reactivo(s) frente a isocianatos en la composición Z1 es superior a 50 g/mol, preferentemente superior a 150 g/mol, de manera especialmente preferente superior a 200 g/mol, más especialmente superior a 400 g/mol, aún más específicamente superior a 500 g/mol, aún más preferentemente superior a 700 g/mol y en especial superior a 900 g/mol.
- Preferentemente, el índice de OH del compuesto reactivo frente a isocianatos es inferior a 1500 mg de KOH/g, preferentemente inferior a 1000 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente inferior a 800 mg de KOH/g, más especialmente inferior a 500 mg de KOH/g, aún más específicamente inferior a 300 mg de KOH/g, aún más preferentemente inferior a 200 mg de KOH/g, y en especial inferior a 150 mg de KOH/g.
- Preferentemente, la funcionalidad OH del compuesto reactivo frente a isocianatos es menor o igual a 8, preferentemente menor o igual a 6, de manera especialmente preferente menor o igual a 5, más especialmente menor o igual a 4, aún más específicamente menor o igual a 3, y en especial menor o igual a 2.
- Sin embargo, preferentemente, la funcionalidad OH del compuesto reactivo frente a isocianatos presente en la composición Z1 es mayor o igual a 1, preferentemente mayor o igual a 1, 5.
- Preferentemente, la relación en masa de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno usada para la preparación del compuesto reactivo frente a isocianatos contenido en la composición Z1 es menor o igual a 9, preferentemente menor o igual a 3, de manera especialmente preferente menor o igual a 1, más especialmente menor o igual a 0,5, aún más específicamente menor o igual a 0,2, y en especial menor o igual a 0,1. De manera especialmente preferente se usa exclusivamente óxido de propileno para la preparación del compuesto reactivo frente a isocianatos contenido en la composición Z1.
- La composición Z1 puede contener compuestos adicionales en el contexto de la presente invención, por ejemplo, agentes ignífugos, agentes expansores o también catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato.
- De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la composición Z1 contiene uno o varios de los siguientes componentes:
- (i) agentes ignífugos;
 - (ii) agentes expansores;
 - (iii) catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato.
- De acuerdo con la invención, la composición Z1 puede contener a este respecto también cualquier combinación de los componentes mencionados, por ejemplo, solo componentes (i) o (ii) o (iii) o componentes (i) y (ii) o componentes (i) y (iii) o componente (ii) y componente (iii). Los compuestos mencionados pueden emplearse en la composición Z1 en las cantidades habituales conocidas por el experto en la materia. De acuerdo con la invención, se prefiere que la composición Z1, además del al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos, no contenga ningún compuesto adicional del grupo (i), (ii) o (iii). Más preferentemente, la composición Z1, además del compuesto reactivo frente a isocianatos no contiene ningún compuesto adicional.
- La composición Z1 puede contener un agente expansor, por ejemplo, un agente expansor químico o físico. De acuerdo con la invención, al compuesto reactivo frente a isocianatos se añade menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 1 % en peso, más específicamente menos del 0,5 % en peso, en especial menos del 0,2 % en peso y muy especialmente el 0 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de agentes expansores químicos, es decir, compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas, preferentemente agua o ácido fórmico, de manera especialmente preferente agua.
- Preferentemente, a la composición Z1 se añade menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 10 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 5 % en peso, más específicamente, menos del 1 % en peso, y muy especialmente el 0 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de componentes de bajo punto de ebullición, no reactivos con isocianato, los denominados agentes expansores físicos.

A la composición Z1 puede añadirse además agentes ignífugos en cualquier forma. Como agentes ignífugos pueden usarse en general los ignífugos conocidos por el estado de la técnica. Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, ésteres bromados, éteres bromados (ixol) o alcoholes bromados tales como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados tales como fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloroetil)etileno, metanofosfonato de dimetilo, éster dietílico de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos que contienen halógeno comercialmente disponibles. Como fosfatos o fosfonatos adicionales, pueden emplearse dietiletanofosfonato (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) como agentes ignífugos líquidos. Además de los agentes ignífugos ya mencionados, pueden usarse también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandido o derivados de ácido cianúrico, tales como, por ejemplo, melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, tales como, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina, grafito expandido y poliéster dado el caso aromático para ignificar las espumas rígidas de poliuretano.

En el marco de la presente invención, los agentes ignífugos preferidos no incluyen bromo. Agentes ignífugos especialmente preferidos se componen de átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, hidrógeno, fósforo, nitrógeno, oxígeno y cloro, más especialmente del grupo que consiste en carbono, hidrógeno, fósforo y cloro. Los agentes ignífugos preferidos no presentan grupos reactivos frente a grupos isocianato. Preferentemente, los agentes ignífugos empleados de acuerdo con la invención son líquidos a temperatura ambiente. Se prefieren especialmente TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK, en particular TCPP.

A la composición Z1 pueden añadirse asimismo los catalizadores de PUR y PIR habituales. Como catalizadores de la formación de estructuras de uretano o estructuras de isocianurato pueden usarse, por ejemplo, sales de carboxilato así como catalizadores básicos, preferentemente amínicos.

Convenientemente se usan catalizadores de uretano básicos, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo, N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietilendiamina. Se prefieren trietilamina, dimetilciclohexilamina y N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo, N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, de manera especialmente preferente dimetilciclohexilamina.

Como posibles catalizadores con una estructura de carboxilato se mencionan principalmente carboxilatos de amonio o de metal alcalino, preferentemente sales de carboxilato de metal alcalino, de manera especialmente preferente, formiato de metal alcalino, acetato de metal alcalino o hexanoato de metal alcalino. Otros datos sobre los materiales de partida mencionados y otros pueden extraerse de la bibliografía técnica, por ejemplo de Kunststoffhandbuch, volumen VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª edición 1966, 1983 y 1993.

Además, a la composición Z1 pueden añadirse dado el caso aún otros agentes auxiliares y/o aditivos adicionales. Se mencionan, por ejemplo, sustancias tensioactivas, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes protectores frente a la hidrólisis, sustancias de acción fungistática y bacteriostática.

Como sustancias tensioactivas se tienen en cuenta, por ejemplo, compuestos que sirven para favorecer la homogeneización de los materiales de partida. Se mencionan, por ejemplo, emulsionantes, tales como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales de metal alcalino o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, tales como copolímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsionante, son adecuados asimismo los acrilatos oligoméricos descritos anteriormente con restos polioxialquileno y fluoroalcano como grupos secundarios.

Además, a la composición Z1 pueden añadirse sólidos no reactivos, los denominados materiales de relleno, en cualquier forma.

Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno de acción de refuerzo, se entienden los materiales de relleno en sí conocidos, orgánicos e inorgánicos habituales, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para mejorar el comportamiento de abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc. En detalle se mencionan a modo de ejemplo: materiales de relleno inorgánicos tales como minerales silicáticos, por ejemplo silicatos estratificados tales como antigorita, serpentina, hornblendas, 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 creta, espato pesado y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio, entre otros. Preferentemente se usan caolín (arcilla

china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales fibrosos naturales y sintéticos tales como wollastonita, fibras de metal y, en particular, fibras de vidrio de distinta longitud, que dado el caso opcionalmente pueden estar acabadas. Como materiales de relleno orgánicos se tienen en cuenta, por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster sobre la base de compuestos aromáticos y/o alifáticos. En este sentido se prefieren especialmente materiales de relleno, que influyen positivamente en el comportamiento en fuego, tal como, por ejemplo, grafito expandido, yeso, creta, ésteres de ácido carboxílico y en particular fibras de carbono.

De acuerdo con la invención, la composición Z1 de acuerdo con la etapa B) se aplica en una cantidad de, por ejemplo, 1 a 1000 g/m², preferentemente de 5 a 800 g/m², más preferentemente de 10 a 800 g/m², preferentemente de 10 a 400 g/m², de manera especialmente preferente de 50 a 400 g/m² y en particular de 80 a 250 g/m² o de 20 a 250 g/m² y en particular de 25 a 150 g/m².

De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la composición Z1 de acuerdo con la etapa B) se aplica en una cantidad en el intervalo de 1 a 1000 g/m² sobre la capa de cubierta.

De acuerdo con la etapa C) del procedimiento de acuerdo con la invención, una composición Z2, que es adecuada para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, se aplica sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa B).

Composiciones, que son adecuadas para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, son en principio conocidas. Componentes adecuados son conocidos por el experto en la materia. Componentes adecuados de la composición son en particular poliisocianatos y compuestos reactivos frente a isocianatos. De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere por consiguiente a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la composición Z2 contiene al menos un poliisocianato y al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos.

Además del al menos un poliisocianato y del al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos, la composición Z2 puede contener componentes adicionales.

De acuerdo con la invención, la composición Z2 contiene en particular los componentes a) a c), dado el caso d) y f):

- a) al menos un poliisocianato;
- b) al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos,
- c) uno o varios agentes expansores,
- d) dado el caso agentes ignífugos,
- e) dado el caso las sustancias que catalizan la reacción de PU y/o PIR, así como
- f) dado el caso agentes auxiliares o aditivos adicionales.

De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la composición Z2 contiene los siguientes componentes:

- a) al menos un poliisocianato;
- b) al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos,
- c) al menos un agente expansor.

De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la composición Z2 contiene uno o varios de los siguientes componentes:

- d) agentes ignífugos,
- e) catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato
- f) otros agentes auxiliares o aditivos.

De acuerdo con la invención, la composición Z2 contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos como componente b). Como compuestos reactivos frente a isocianatos, son adecuados en principio los compuestos mencionados en relación con la composición Z1.

A este respecto, el componente b) comprende preferentemente poliéteres y/o poliésteres. Preferentemente, el componente b) se compone en más del 10 % en peso, de manera especialmente preferente en más del 30 % en peso, en particular en más del 50 % en peso, más específicamente en más del 70 % en peso, aún más específicamente en

más del 80 % en peso, aún más preferentemente en más del 90 % en peso y lo más preferentemente en el 100 % en peso, con respecto a la masa del componente b), de poliésteres.

De acuerdo con la invención, la composición Z2 contiene al menos un poliisocianato como componente a). En el marco de la presente invención, por un poliisocianato se entiende un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir, la funcionalidad asciende a al menos 2. Siempre que los poliisocianatos empleados o una mezcla de varios poliisocianatos no presente una funcionalidad uniforme, entonces el valor medio promedio en número de la funcionalidad del componente a) empleado asciende a al menos 2.

Como poliisocianatos a) se tienen en cuenta los isocianatos polivalentes en sí conocidos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente los aromáticos. Los isocianatos polifuncionales de este tipo son en sí conocidos o pueden prepararse según métodos en sí conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden emplearse también en particular como mezclas, de modo que el componente a) contiene en este caso distintos isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que se tienen en cuenta como poliisocianato presentan dos (en adelante denominados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

En detalle se mencionan en particular: diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato-1,4,2-metil pentametileno-1,5, tetrametilendiisocianato-1,4, y preferentemente hexametilendiisocianato-1,6; diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las mezclas de isómeros correspondientes, 4,4-, 2,2'- y 2,4'-dicrohexilmetandiisocianato así como las mezclas de isómeros correspondientes, y preferentemente poliisocianatos aromáticos, tales como 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y las mezclas de isómeros correspondientes, 4,4-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato y las mezclas de isómeros correspondientes, mezclas de 4,4' y 2,2'-difenilmetandiisocianatos, polifenilpolimetilpoliisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos y polifenilpolimetilpoliisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y tolulendiisocianatos. En particular son adecuados 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o p-fenilen-diisocianato (PPDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-1,5-diisocianato, 2-etilbutileno-1,4-diisocianato, pentametileno-1,5-diisocianato, butileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexandiisocianato, 1-metil-2,4- y/o 2,6-ciclohexandiisocianato y 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-dicrohexilmetandiisocianato. Con frecuencia se usan también poliisocianatos modificados, es decir, productos que se obtienen mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos y que presentan al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. En particular se mencionan poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Se prefieren especialmente como poliisocianatos del componente a) las siguientes formas de realización: i) isocianatos polifuncionales a base de tolulendiisocianato (TDI), en particular 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI; ii) isocianatos polifuncionales a base de difenilmetandiisocianato (MDI), en particular 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, que se denomina también polifenilpolimetilenoisocianato, o mezclas de dos o tres de los difenilmetandiisocianatos mencionados anteriormente, o MDI bruto, que se produce en la producción de MDI, o mezclas de al menos un oligómero de MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular mencionados anteriormente; iii) mezclas de al menos un isocianato aromático de acuerdo con la forma de realización i) y al menos un isocianato aromático de acuerdo con la forma de realización ii). Como poliisocianato se prefiere muy especialmente difenilmetandiisocianato polimérico. En el caso del difenilmetandiisocianato polimérico (en adelante denominado MDI polimérico) se trata de una mezcla de MDI binuclear y productos de condensación oligoméricos y, por lo tanto, derivados de difenilmetandiisocianato (MDI). Los poliisocianatos puede estar formados también preferentemente por mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

MDI polimérico contiene, además de MDI binuclear uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad superior a 2, en particular 3 o 4 o 5. MDI polimérico se conoce y con frecuencia se denomina polifenilpolimetilenoisocianato o MDI oligomérico. MDI polimérico está formado habitualmente por una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Habitualmente, MDI polimérico se emplea en mezcla con MDI monomérico.

La funcionalidad (media) de un poliisocianato, que contiene MDI polimérico, puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, en particular de 2,3 a 4, en particular de 2,4 a 3,5. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es en particular el MDI bruto, que se obtiene como producto intermedio en la producción de MDI.

Isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI son conocidos y se comercializan, por ejemplo, por BASF Polyurethanes GmbH bajo el nombre de Lupranat®.

Preferentemente, la funcionalidad del componente a) asciende al menos a 2, en particular al menos 2,2 y de manera

- especialmente preferente al menos 2,4. La funcionalidad del componente a) asciende preferentemente a de 2,2 a 4 y de manera especialmente preferente de 2,4 a 3. Preferentemente, el contenido de grupos isocianato del componente a) asciende a de 5 a 10 mmol/g, en particular de 6 a 9 mmol/g, de manera especialmente preferente de 7 a 8,5 mmol/g. El experto en la materia sabe que el contenido de grupos isocianato en mmol/g y el denominado peso equivalente en g/equivalente están en una relación recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g resulta del contenido en % en peso según la norma ASTM D-5155-96 A.
- 5
- En una forma de realización especialmente preferida, el componente a) se compone de al menos un isocianato polifuncional seleccionado de difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato y difenilmetanodiisocianato oligomérico. En el marco de esta forma de realización preferida, el componente a) contiene de manera especialmente preferente difenilmetandiisocianato oligomérico y presenta una funcionalidad de al menos 2,4.
- 10
- La viscosidad del componente a) empleado puede variar en un amplio intervalo. Preferentemente, el componente a) presenta una viscosidad de 100 a 3000 mPa*s, de manera especialmente preferente de 100 a 1000 mPa*s, en particular preferentemente de 100 a 600 mPa*s, más especialmente de 200 a 600 mPa*s y en especial de 400 a 600 mPa*s a 25 °C.
- 15
- Otros componentes adecuados c) a f), que pueden estar contenidos en la composición Z2, son conocidos en principio por el experto en la materia. En particular se mencionan componentes preferidos c) a f) de acuerdo con la invención en relación con la composición Z1.
- De acuerdo con la invención, la composición Z2 contiene preferentemente los componentes a), b) y c), dado el caso d), e) y f). A este respecto, de acuerdo con la invención, preferentemente los poliisocianatos a) se mezclan con los compuestos reactivos frente a isocianatos b), los agentes expansores c) y los componentes d) a f) adicionales dado el caso en cantidades tales que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos de los componentes b) a f) es superior a 1:1, preferentemente superior a 1,2:1, de manera especialmente preferente superior a 1,5:1, más específicamente superior a 1,8:1, aún más especialmente superior a 2:1, más específicamente superior a 2,5:1 y en particular superior a 3:1.
- 20
- Más preferentemente, la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos de los componentes b) a f) es inferior a 10:1, preferentemente inferior a 8:1, más específicamente inferior a 6:1, aún más especialmente inferior a 5:1, más específicamente inferior a 4,5:1, en especial inferior a 4:1 y en particular inferior a 3,5:1.
- 25
- También la aplicación de la composición Z2 de acuerdo con la etapa C) puede tener lugar en una planta de producción continua. Esta capa puede presentar, por ejemplo, un grosor de 0,5 cm a 30 cm, preferentemente de 2 cm a 22 cm y de manera especialmente preferente de 12 cm a 20 cm.
- 30
- De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que la capa aplicada de acuerdo con la etapa C) presenta un grosor en el intervalo de 0,5 a 30 cm.
- 35
- Procedimientos para la aplicación de una composición que es adecuada para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, son conocidos en principio por el experto en la materia.
- Resulta ventajoso cuando los componentes de reacción para la formación de espuma se mezclan solo inmediatamente antes de la aplicación en un cabezal mezclador y la composición Z2 se aplica inmediatamente después sobre la capa formada a partir de la composición Z1, de modo que la formación de espuma tiene lugar sobre la capa de cubierta provista de la composición Z1. En este sentido se prefiere especialmente el uso del llamado procedimiento de doble banda para la producción de los elementos de material compuesto. En particular, el uso de espumas rígidas de poliuretano que incluyen poliisocianurato o estructuras de poliisocianurato es a este respecto ventajoso, dado estas también con un contenido de agente ignífugo tienen buenas propiedades ignífugas.
- 40
- Sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa C), puede aplicarse una capa adicional, en particular una capa de cubierta. Dado que habitualmente la adherencia a la capa de cubierta superior usada en el procedimiento, que se aplica opcionalmente de acuerdo con la etapa D), también sin el uso de un agente adherente es suficientemente bueno, se prefiere en el marco de la presente invención que no se emplee ningún agente adherente entre la capa aplicada de acuerdo con la etapa C) y la capa de cubierta aplicada de acuerdo con la etapa D).
- 45
- De acuerdo con una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, en el que el procedimiento comprende una etapa D):
- 50
- D) aplicar una capa de cubierta sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa C).

De acuerdo con la invención, es posible que la capa de cubierta adicional se aplique antes del curado completo de la capa aplicada de acuerdo con la etapa C). Sin embargo, de acuerdo con la invención también es posible que la capa de cubierta adicional se aplique después del curado completo de la capa aplicada de acuerdo con la etapa C), por ejemplo con el uso de una capa adhesiva.

5 La capa de cubierta adicional puede ser igual o diferente de la primera capa de cubierta. Preferentemente se trata asimismo de una lámina de metal, encontrándose también el grosor en los intervalos habituales, por ejemplo de 0,01 mm a 5 mm, preferentemente de 0,05 mm a 2 mm, de manera especialmente preferente de 0,1 mm a 1 mm, más específicamente de 0,2 mm a 0,8 mm y específicamente de 0,3 mm a 0,7 mm. De acuerdo con una forma de realización
10 adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente, siendo la segunda capa de cubierta una lámina de metal y presentando la capa de cubierta preferentemente un grosor en el intervalo de 0,01 mm a 5,0 mm.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere también a elementos de material compuesto, que pueden obtenerse u obtenidos según un procedimiento para la producción un elemento de material compuesto tal como se describe anteriormente. Los elementos de material compuesto de acuerdo con la invención presentan una alta
15 estabilidad debido a la buena adherencia entre la capa de cubierta y la capa de espuma.

La composición Z1 actúa como un agente adherente entre la capa de cubierta del elemento de material compuesto y la capa de espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato. Por lo tanto, la presente invención se refiere también al uso de una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos tal como se describe
20 anteriormente como agente adherente en un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto que comprende al menos una capa de cubierta y al menos una capa de espuma de poliuretano y/o poliisocianurato.

Formas de realización adicionales de la presente invención se desprenden de las reivindicaciones y los ejemplos. Se entiende que las características mencionadas anteriormente y las explicadas a continuación del objeto/procedimiento/usos de acuerdo con la invención no solo pueden usarse en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin apartarse del marco de la invención. Entonces, por ejemplo, también
25 la combinación de una característica preferida con una característica especialmente preferida, o de una característica no caracterizada adicionalmente con una característica especialmente preferida, etc., está implícitamente abarcada incluso si esta combinación no se menciona explícitamente.

A continuación se exponen formas de realización a modo de ejemplo de la presente invención, no limitando estas la presente invención. En particular, la presente invención abarca también aquellas formas de realización que resultan
30 de las referencias indicadas a continuación y, por lo tanto, combinaciones.

1. Procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto, que comprende al menos las etapas:

A) proporcionar una capa de cubierta;
B) aplicar una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos sobre la capa
35 de cubierta;
C) aplicar una composición Z2, que es adecuada para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa B), en el que la composición Z1 contiene menos del 5 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas.

2. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 1, en donde el al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos se selecciona del grupo que consiste en compuestos con grupos OH-funcionales, compuestos con grupos NH-funcionales y compuestos con grupos SH-funcionales.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 o 2, en el que el al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos se selecciona del grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, compuestos que portan grupos éster y éter, compuestos que portan grupos uretano, éster y/o éter y compuestos, que portan grupos uretano.
45

4. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 3, en el que la composición Z1 de acuerdo con la etapa B) se aplica en una cantidad en el intervalo de 1 a 1000 g/m² sobre la capa de cubierta.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 4, en el que la composición Z1 contiene uno o varios de los siguientes componentes:

50 (i) agentes ignífugos;
(ii) agentes expansores;
(iii) catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 5, en el que la composición Z2 contiene al menos un poliisocianato y al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 6, en el que la composición Z2 contiene los siguientes componentes:
- 5 a) al menos un poliisocianato;
 b) al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos;
 c) al menos un agente expansor.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 7, en el que la composición Z2 contiene uno o varios de los siguientes componentes:
- 10 d) agentes ignífugos,
 e) catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato,
 f) otros agentes auxiliares o aditivos.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 8, en el que la composición Z1 se aplica mediante pulverización o aplicación por rodillo.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 9, en el que la capa aplicada de acuerdo con la etapa C) presenta un grosor en el intervalo de 0,5 a 30 cm.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 10, en el que el procedimiento comprende una etapa D):
 D) aplicar una capa de cubierta sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa C).
- 20 12. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 11, en el que la capa de cubierta es una lámina de metal.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 12, en el que la capa de cubierta presenta un grosor en el intervalo de 0,01 mm a 5,0 mm.
- 25 14. Elemento de material compuesto, que puede obtenerse u obtenido según un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 13.
15. Uso de una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos como agente adherente en un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto que comprende al menos una capa de cubierta y al menos una capa de espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, en el que el procedimiento comprende las etapas A) a C):
- 30 A) proporcionar una capa de cubierta;
 B) aplicar una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos sobre la capa de cubierta;
 C) aplicar una composición Z2, que es adecuada para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa B),
- 35 en el que la composición Z1 contiene menos del 5 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas.

La invención se explicará con más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

- 40 Los isocianatos así como los componentes reactivos con isocianato se espumaron junto con los agentes expansores, catalizadores y todos los demás aditivos en una relación de mezcla constante de componente de polioliol con respecto a isocianato de 100 : 180.

En todos los ensayos se ha usado el siguiente componente de polioliol:

ES 2 755 153 T3

61,4 partes en peso	de poliesterol que se compone del producto de esterificación de anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y ácido oleico con una funcionalidad hidroxilo de 1,8 y un índice de hidroxilo de 235 mg de KOH/g.
10 partes en peso	de polieterol de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg de KOH/g
25 partes en peso	de agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)
2,0 partes en peso	de estabilizador Tegostab® B8467 (estabilizador que contiene silicona de la empresa Evonik)
1,6 partes en peso	de solución de ácido fórmico (85 % en peso en agua)

Aditivos:

11,5 partes en peso	de pentano S 80:20 (que se compone del 80 % en peso de n-pentano y el 20 % en peso de iso-pentano), el contenido de pentano se varió para ajustar la densidad aparente.
1,4 partes en peso además	solución de formiato de potasio (36 % en peso en monoetilenglicol) solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol) para ajustar los tiempos de endurecimiento.

Componente de isocianato:

180 partes en peso	de Lupranat® M50 (metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI), con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa*s a 25 °C de BASF SE)
--------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

5 Se produjeron elementos de tipo sándwich de 50 mm de grosor con lámina de aluminio de 0,05 mm de grosor como capas de cubierta según el procedimiento de doble banda. A este respecto, mediante la variación del contenido de pentano S, se ajustó una densidad aparente total de la espuma en el elemento de 39,5 +/- 1 g/l. El tiempo de endurecimiento se ajustó adicionalmente a 25 +/- 1 s mediante la variación de la proporción de solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol). Además, se ajustó el tiempo de contacto, hasta que la espuma toca la capa de cubierta superior, a 20 +/- 1 s.

10 Ahora, sobre la capa de cubierta inferior, sobre la que se aplicó la mezcla de reacción de PUR, se colocó en cada caso 2 piezas de chapa de acero planas con las medidas 1 m x 1 m, que se habían tratado tal como sigue:

Ejemplo comparativo	sin pretratamiento
Ejemplo 1:	Aplicación de un polieterol de propilenglicol propoxilado con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 105 mg de KOH/g, en donde 100 +/- 10 g del éter de polipropilenglicol se distribuyeron uniformemente sobre un metro cuadrado de la pieza de chapa de acero con un pincel. (De acuerdo con la invención)

15 Las muestras se almacenaron después de la producción durante 24 horas a temperatura ambiente (18 a 22 °C). A continuación se extrajo una de las piezas de chapa manualmente de la espuma y se evaluó cualitativamente a este respecto la adhesión al desprendimiento. La segunda muestra, es decir, la segunda pieza de chapa de acero espumada, se utilizó para determinar la resistencia a la tracción de acuerdo con la norma DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1. Para la evaluación de las resistencias a la tracción del elemento así determinadas es importante la consideración de la zona de rotura. Si durante la determinación de la resistencia a la tracción se desprende la espuma de la capa de cubierta, es decir, la zona de rotura se encuentra en la superficie de contacto entre la capa de cubierta y la espuma, entonces, la resistencia a la tracción corresponde a la fuerza adhesiva entre espuma y capa de cubierta y, por lo tanto, a la adherencia de la espuma a la capa de cubierta. Por otro el contrario, si durante la determinación de la resistencia a la tracción se rompe la probeta en la zona del núcleo de espuma, se determina con ello la resistencia a la tracción del núcleo de espuma, la verdadera fuerza adhesiva de la espuma a la capa de cubierta se encuentra por encima de este valor. Los valores están recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Comparación de las adherencias al desprendimiento y resistencias a la tracción según las normas DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1 del ejemplo comparativo y del ejemplo de acuerdo con la invención.

	Ejemplo comparativo	Ejemplo de acuerdo con la invención 1
Evaluación cualitativa de la adherencia al desprendimiento	malo	muy bueno
Resistencia a la tracción según las normas DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1 [N/mm ²]	0,09	0,13
Zona de rotura	Superficie de contacto de capa de cubierta-espuma	en la espuma

5 Se aprecia claramente que tanto la resistencia a la tracción como la adherencia al desprendimiento del ejemplo de acuerdo con la invención se mejoran claramente en comparación con el ejemplo comparativo. Además, la zona de rotura en la determinación de la resistencia a la tracción según las normas DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1 en el Ejemplo de acuerdo con la invención 1 se encuentra en la espuma, mientras que el ejemplo comparativo falla en la superficie de contacto entre capa de cubierta y espuma, de modo que la baja resistencia a la tracción del ejemplo comparativo corresponde a la fuerza adhesiva entre espuma y capa de cubierta, mientras que la fuerza adhesiva del ejemplo de acuerdo con la invención es incluso mayor de lo que sugiere la resistencia a la tracción determinada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto, que comprende al menos las etapas:
- 5 A) proporcionar una capa de cubierta;
 B) aplicar una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos sobre la capa de cubierta;
 C) aplicar una composición Z2, que es adecuada para la producción de una espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa B),
- en el que la composición Z1 contiene menos del 5 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición Z1 contiene menos del 0,2 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que a la composición Z1 se añade menos del 5 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianato, de componentes de bajo punto de ebullición,
- 15 no reactivos con isocianato.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos se selecciona del grupo que consiste en compuestos con grupos OH-funcionales, compuestos con grupos NH-funcionales y compuestos con grupos SH-funcionales.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos se selecciona del grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, compuestos que portan grupos éster y grupos éter, compuestos que portan grupos uretano, éster y/o éter, y compuestos que portan grupos uretano.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la funcionalidad OH del compuesto reactivo frente a isocianatos es menor o igual a 3 y mayor o igual a 1.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición Z1 de acuerdo con la etapa B) se aplica en una cantidad en el intervalo de 1 a 1000 g/m² sobre la capa de cubierta.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición Z1 contiene uno o varios de los siguientes componentes:
- (i) agentes ignífugos;
 (ii) agentes expansores;
 30 (iii) catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición Z2 contiene al menos un poliisocianato y al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición Z2 contiene los siguientes componentes:
- 35 a) al menos un poliisocianato;
 b) al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos;
 c) al menos un agente expansor.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición Z2 contiene uno o varios de los siguientes componentes:
- 40 d) agentes ignífugos,
 e) catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato,
 f) otros agentes auxiliares o aditivos.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la composición Z1 se aplica mediante pulverización o aplicación por rodillo.
- 45 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la capa aplicada de acuerdo con la

etapa C) presenta un grosor en el intervalo de 0,5 a 30 cm.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el procedimiento comprende una etapa D):
D) aplicar una capa de cubierta sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa C).

5 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la capa de cubierta es una lámina de metal.

16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la capa de cubierta presenta un grosor en el intervalo de 0,01 mm a 5,0 mm.

10 17. Elemento de material compuesto, que puede obtenerse u obtenido según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16.

18. Uso de una composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos como agente adherente en un procedimiento para la producción de un elemento de material compuesto que comprende al menos una capa de cubierta y al menos una capa de espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, en el que el procedimiento comprende las etapas A) a C):

15 A) proporcionar la capa de cubierta;
B) aplicar la composición Z1 que contiene al menos un compuesto reactivo frente a isocianatos sobre la capa de cubierta;
C) aplicar una composición Z2, que es adecuada para la producción de la espuma de poliuretano y/o poliisocianurato, sobre la capa aplicada de acuerdo con la etapa B),

20 en el que la composición Z1 contiene menos del 5 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas.

19. Uso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la composición Z1 contiene menos del 0,2 % en peso, con respecto a la masa del compuesto reactivo frente a isocianatos, de compuestos que reaccionan con isocianato con la formación de un gas.