(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 504 141**

(51) Int. CI.:

C08G 18/36 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2002 E 02792949 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 1456268**

(54) Título: **Adhesivos de poliuretano difícilmente inflamables**

(30) Prioridad:

18.12.2001 DE 10162344

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2014

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

(72) Inventor/es:

THIELE, LOTHAR;
POEL, ANDRE TE;
GARMANN, HELGA;
GORZNY, MARION y
SANCH, FRANÇOIS

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivos de poliuretano difícilmente inflamables

La presente invención se refiere a adhesivos de poliuretano reactivos que son difícilmente inflamables así como a su uso para la fabricación de elementos de construcción.

En la industria de la construcción, la protección contra incendios activa desempeña un papel cada vez más importante. Muchas partes de interiorismo en la industria de la construcción, sin embargo también elementos de construcción para el interiorismo de barcos están compuestas de elementos de tipo sándwich, cuyo núcleo está constituido por lana mineral y que presentan capas de cubierta de metal.

Para la fabricación de este tipo de elementos de tipo sándwich de lana mineral y capas de cubierta de metal, los productos preferentes son adhesivos formadores de espuma debido a las buenas resistencias de adhesión como consecuencia de la solidificación de la lana mineral por la espuma producida y su penetración en la lana mineral. La formación de espuma del adhesivo de poliuretano puede realizarse con isocianato y agua o con isocianato y ácidos carboxílicos.

Si se plantean altos requerimientos con respecto a la protección contra incendios y bajo desarrollo de humo en caso de incendio en los paneles, entonces son ventajosos los sistemas de poliuretano con cargas debido a su bajo valor calórico. Estos productos tienen altas viscosidades y por tanto no pueden pulverizarse o sólo de manera condicionada. La aplicación por pulverización de los adhesivos debe ser posible, dado que la fabricación de los paneles de protección contra incendios se realiza por regla general según el procedimiento DBL (*Doppelband Lamination*).

Las espumas duras protegidas frente a la llama a base de isocianato, en particular espumas duras de poliuretano y poliisocianurato, se conocen desde hace tiempo y se usan predominantemente en la construcción para fines de aislamiento. Las formulaciones libres de halógeno para espumas duras protegidas frente a la llama a base de isocianato se conocen por los documentos DE-A-4003718, DE-A-4109076, DE-A-4222519 y EP-B-0463493. Estas formulaciones contienen como agente ignífugo ésteres del ácido fosfórico, tal como por ejemplo fosfato de difenilcresilo y fosfato de trietilo, o ésteres del ácido fosfónico, tales como por ejemplo fosfonato de dietiletilo y fosfonato de dimetilmetilo, en cantidades más grandes. Estos agentes ignífugos repercuten negativamente sobre las resistencias mecánicas y el comportamiento de envejecimiento. Las formulaciones libres de halógeno de espumas duras protegidas frente a la llama a base de isocianato se describen además en el documento DE-A-4020283, usándose fósforo rojo como agente ignífugo. El fósforo rojo tiende a la inflamación, en particular durante la producción de calor por rozamiento en piezas mecánicamente movidas, tal como se produce por ejemplo en instalaciones de procesamiento de poliuretano o elementos tipo sándwich. Por tanto existen dudas técnicas de seguridad contra el uso de fósforo rojo. Este tipo de adiciones de agentes ignífugos no pueden usarse en adhesivos de poliuretano reactivos de baja viscosidad, que se usan en la aplicación por pulverización. Tampoco una adición de diluyentes u otros aditivos que reducen la viscosidad conduce a adhesivos que puedan usarse.

El documento EP-A-719807 da a conocer un procedimiento para la preparación de espumas duras protegidas frente a la llama a base de isocianato, en particular espumas duras de poliuretano y poliisocianurato, mediante reacción de poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con al menos un compuesto de peso molecular superior con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos y eventualmente agentes de alargamiento de cadena y/o de reticulación de bajo peso molecular en presencia de agentes expansores, catalizadores, agentes ignífugos o eventualmente otros coadyuvantes y/o aditivos, usándose como agentes ignífugos una combinación de al menos un agente ignífugo líquido, reactivo con respecto a isocianatos y de al menos un agente ignífugo sólido. De este documento no puede deducirse que un modo de procedimiento de este tipo sea adecuado también para la fabricación de adhesivos difícilmente inflamables y que desarrollan poco humo para la fabricación de elementos tipo sándwich.

El documento EP-A-913415 enseña que la adición de componentes de hidratos de carbono tales como almidón o azúcar en forma finamente molida mejora la protección frente a la llama a largo plazo de espumas duras de poliuretano. Tampoco puede deducirse de este documento que medidas de este tipo sean adecuadas para la fabricación de adhesivos que son adecuados para la fabricación de elementos de tipo sándwich.

El documento EP-A-376415 propone para la reducción del desarrollo de humo de adhesivos de poliuretano que en el componente poliol deba usarse una proporción alta de agua, al menos un 5 % en peso con respecto a la cantidad total del adhesivo. Sin embargo, este adhesivo puede usarse únicamente en pesos de capa por debajo de 150 g/m^2 para provocar un desarrollo de humo suficientemente bajo y un comportamiento en incendio bajo y cumplir la norma DIN 4102, clase A2. Las cantidades de aplicación de adhesivos bajas de este tipo si bien son concebibles para sustratos no porosos, sin embargo no son adecuadas para pegar de manera permanente y fija materiales porosos tales como lana mineral con otros sustratos.

El documento DE 41 14 022 A1 describe adhesivos de poliuretano de dos componentes reactivos libres de disolvente para la fabricación de elementos de tipo sándwich que se basan en un componente poliol, que contiene

aceites de ricino que pueden estar parcialmente deshidratados, polipropilenglicol y un alto contenido en cargas de creta (carbonato de calcio), así como un componente poliisocianato. No se dan a conocer adhesivos que contienen hidróxido de aluminio u óxido de aluminio hidrato.

En vista de este estado de la técnica se ha planteado la parte inventora el objetivo de proporcionar adhesivos formadores de espuma con buenas resistencias de adhesión, que sean adecuados para la adhesión y solidificación de lana mineral con capas de cubierta de metal, debiendo cumplir el elemento de tipo sándwich pegado la clasificación A2 según la norma EN 13501 - 1 y/o la norma DIN 4102 parte 1.

La solución de acuerdo con la invención del objetivo puede deducirse de las reivindicaciones, ésta consiste esencialmente en la facilitación de una composición reactiva de adhesivo de poliuretano de 2 componentes a base de polioles, poliisocianatos y cargas, caracterizada por que el valor calorífico específico de acuerdo con la norma EN ISO 1716 es ≤ 20 MJ/kg, preferentemente ≤ 15 MJ/kg, o como componente principal del poliol se usan aceite de ricino o productos de transesterificación de mezclas de aceite de ricino con triglicéridos libre de grupos OH, y la parte constituyente predominante de las cargas es hidróxido de aluminio u óxido de aluminio hidrato.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las composiciones de adhesivo mencionadas anteriormente para la adhesión de elementos de construcción de tipo sándwich, en particular para la adhesión de cuerpos moldeados de lana mineral con capas de cubierta de metal.

El adhesivo de poliuretano de acuerdo con la invención es preferentemente un adhesivo de dos componentes, formador de espuma, en el que el componente A contiene uno o varios polioles, cargas inhibidoras de llama, eventualmente plastificantes o disolventes de alto punto de ebullición, baja cantidad de agua y/o ácido(s) carboxílico(s) y/o agentes humectantes.

Principalmente pueden usarse como polioles todos los polioles di o trifuncionales conocidos en la química de poliuretano, tales como por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetraetilenglicoles, polibutilenglicoles y/o sus copolímeros o poliésterpolioles a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y dioles o trioles de bajo peso molecular, además pueden usarse conjuntamente también policaprolactonas con funcionalidad hidroxilo. Los polioles di o trifuncionales conocidos mencionados anteriormente o sus mezclas tienen pesos moleculares (PM) entre 300 y 5000, preferentemente entre 400 y 2000. Pueden usarse también poliésterpolioles de origen oleoquímico. Los poliésterpolioles de este tipo pueden prepararse por ejemplo mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contienen ácidos grasos al menos parcialmente olefínicamente insaturados con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y a continuación transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar alquilésterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo (véase por ejemplo el documento DE-A-3626223). Otros polioles adecuados son los productos de esterificación conocidos como dioles o trioles diméricos de ácido graso dimérico y dioles y/o trioles de bajo peso molecular (empresa Cognis).

De acuerdo con la invención se usa como componente principal del poliol aceite de ricino, debido a ello se reduce drásticamente el desarrollo de humo. En lugar del aceite de ricino que proviene de fuentes naturales pueden usarse conjuntamente también los productos de transesterificación dados a conocer en el documento DE-A-19947563 de mezclas de aceite de ricino y triglicéridos nativos, esencialmente libres de grupos OH tales como aceite de colza, aceite de girasol, aceite del nuevo girasol, aceite de soja o sus mezclas. La enseñanza del documento DE-A-19947563 con respecto a los componentes de aglutinantes de poliuretano es expresamente parte constituyente de la presente invención.

El componente B contiene, a este respecto, por regla general sólo un poliisocianato que presenta una funcionalidad isocianato de 2,0 a 3,0, preferentemente de 2,0 a 2,7. Como componente endurecedor B puede usarse principalmente cualquier poliisocianato aromático, cicloalifático o alifático.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son: todos los isómeros del toluilendiisocianato (TDI) o bien en forma isoméricamente pura o como mezcla de varios isómeros, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), naftaleno-1,4-diisocianato (NDI), difenilmetano-4,4-diisocianato (MDI), difenilmetano-2,4-diisocianato o mezclas del 4,4'-difenilmetanodiisocianatos con el isómero 2,4' o sus mezclas con oligómeros con funcionalidad superior (el denominado MDI bruto), xilileno-diisocianato (XDI), 4,4'-difenil-dimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquil-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato. Los ejemplos de poliisocianatos cicloalifáticos adecuados son los productos de hidrogenación de los diisocianatos aromáticos mencionados anteriormente tales como por ejemplo el 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato (H_{12}MDI también HMDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, xililendiisocianato hidrogenado (H_6XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), m- o p-tetrametilxilenodiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI) y ácido graso dimérico-diisocianato. Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos son tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano o 1,12-dodecanodiisocianato (C_{12}DI). Se prefieren muy especialmente (en particular también por motivos de costes) las mezclas homólogas del 4,4'-difenilmetanodiisocianato bruto.

Para la obtención de un valor calorífico específico bajo de acuerdo con la norma EN ISO 1716 inferior o igual a 20 MJ/kg es importante que las cargas se seleccionen cuidadosamente. Las cargas preferentes son caolín, óxido de calcio / carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, carbonatos básicos de magnesio, borato de cinc, óxido de antimonio, fosfato de amonio, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio hidrato o sus mezclas, pudiéndose usar hidróxido de aluminio u óxido de aluminio hidrato como parte constituyente predominante de la combinación de carga. Otra mejora tanto con respecto a la acción inhibidora de la llama, valor calorífico específico bajo como con respecto a un desarrollo bajo de gases de escape se produce mediante la adición de compuestos orgánicos halogenados y/o compuestos de fósforo orgánicos.

Los compuestos orgánicos halogenados pueden seleccionarse a este respecto de cloroparafinas, hexabromobenceno, difeniléteres bromados, dibromoneopentilglicol (como componente inhibidor de la llama reactivo frente a isocianato) o polvo de PVC, o mezclas de los compuestos orgánicos halogenados mencionados anteriormente.

Los compuestos de fósforo orgánicos pueden seleccionarse de fosfatos de triarilo, en particular fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de alquilarilo, fosfitos de alquilo, fosfitos de arilo, fosfitos de alquilarilo, los correspondientes fosfonatos o mezclas de los compuestos de fósforo mencionados anteriormente. Ciertos ejemplos concretos son fosfato de tris(fenilo isopropilado), fosfato de trixililo, fosfato de tritoluilo, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de decildifenilo, fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(-2,3-dibromopropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloro)etileno, fosfonato de dimetil-metilo, fosfonato de dietiletilo o sus mezclas.

Aparte de los fosfatos (sustituidos con halógeno) mencionados pueden usarse también otros agentes ignífugos (in)orgánicos, tales como por ejemplo óxido de arsenio, grafito exfoliado, sulfato de calcio, derivados de ácido cianúrico, tales como por ejemplo melamina, fósforo rojo revestido, y como sinergistas sales de metal a base de molibdatos, boratos, estannatos o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, tales como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina y/o grafito exfoliado.

Para la reducción de la viscosidad, las composiciones de adhesivo de acuerdo con la invención pueden contener aún disolventes de alto punto de ebullición, en particular ésteres alquílicos inferiores de ácidos dicarboxílicos C4 a C8. A este respecto se prefieren especialmente mezclas de ésteres metílicos de ácido dicarboxílico.

En general ha resultado conveniente usar de 5 a 50 partes en peso, preferentemente de 10 a 25 partes en peso de los agentes ignífugos o mezclas de agentes ignífugos mencionados para respectivamente 100 partes en peso del componente A.

Se explicó anteriormente que una forma de realización preferente de estos adhesivos debe formar espuma tras la aplicación, en este caso el componente A (el componente poliol) contiene cantidades bajas de agua y/o ácido(s) carboxílico(s), en el orden de magnitud del 0,1 % al 1 % en peso preferentemente hasta el 0,5 % en peso de agua o ácido(s) carboxílico(s) con respecto al componente A.

Además pueden usarse conjuntamente coadyuvantes reológicos habituales tales como en particular ácidos silícicos altamente dispersos, así como otros coadyuvantes y aditivos habituales en cantidad subordinada tales como agentes humectantes y dispersantes, pigmentos, agentes de protección frente al envejecimiento y catalizadores de poliuretano habituales.

Se había indicado ya anteriormente que en una forma de realización preferente, los adhesivos de acuerdo con la invención se formulan como adhesivos de dos componentes, conteniendo el componente A los polioles, las cargas inhibidoras de la llama o los otros agentes ignífugos y captadores de humo o agua y /o ácido(s) carboxílico(s), coadyuvantes reológicos, agentes humectantes y otros coadyuvantes y aditivos y conteniendo el componente B por regla general exclusivamente el poliisocianato, preferentemente MDI bruto. La proporción de mezcla de los componentes A con respecto a B es 100: 20 $\pm$ 5 (proporción en peso).

La invención se explicará en más detalle ahora por medio de los siguientes ejemplos de realización, no representando la elección de los ejemplos ninguna limitación del alcance del objeto de la invención. Siempre que no se indique lo contrario, en todas las indicaciones de cantidad en los siguientes ejemplos el porcentaje en peso o partes en peso se refieren a toda la composición del componente A que contiene poliol.

Ejemplos

Las siguientes formulaciones de adhesivo se prepararon homogeneizando los componentes A (componentes que contiene poliol). A continuación se prepararon mezclas de poliol - endurecedor en las proporciones de mezcla indicadas y se endurecieron. Después se determinó el valor calorífico específico de acuerdo con la norma EN ISO 1716.

Ejemplo 1 (comparación):

Polipropilenglicol difuncional PM 1000	9,2 %
Polipropilenglicol trifuncional PM 750	6,1 %
Polipropilenglicol trifuncional PM 450	8,0 %
Agente dispersante (Byk W 968)	1,0 %
Mezcla de ésteres metílicos de ácido dicarboxílico	3,0 %
Agua	0,4 %
Aerosil 150	0,3 %
Creta	72,0 %

Endurecedor: MDI bruto,
Proporción de mezcla (resina : endurecedor) = 100 : 20 (peso)

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

Aceite de ricino	15,3 %
Polipropilenglicol trifuncional PM 450	8,0 %
Agente dispersante (BYK W 968)	1,0 %
Mezcla de ésteres metílicos de ácido dicarboxílico	3,0 %
Agua	0,4 %
Aerosil 150	0,3 %
Hidróxido de aluminio	72,0 %

Endurecedor: MDI bruto,
Proporción de mezcla (resina : endurecedor) = 100 : 20 (peso)

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

Aceite de ricino	10,3 %
Polipropilenglicol trifuncional PM 450	8,0 %
Agente dispersante (Byk W 968)	1,0 %
Mezcla de ésteres metílicos de ácido dicarboxílico	3,0 %
Óxido de dietoxietilfosfina	5,0 %
Agua	0,4 %
Aerosil 150	0,3 %
Borato de cinc	4,0 %
Hidróxido de aluminio	68,0 %

Endurecedor: MDI bruto,
Proporción de mezcla (resina : endurecedor) = 100 : 25 (peso)

Para el ejemplo 1 se determinó un valor de 20 MJ/kg, con ello son posibles cantidades de aplicación del adhesivo de hasta 200 g/m^2 para conseguir el requisito de la norma EN 13501-1 para partes constituyentes de panel no sustanciales (partes constituyentes de tipo sándwich), tal como el adhesivo, con piezas de construcción no homogéneas. Esta norma requiere concretamente un valor calorífico específico de las partes constituyentes no sustanciales, tal como de los adhesivos, inferior a 4 MJ/m^2. Las adhesiones tipo sándwich preparadas con este adhesivo tienen debido a las bajas cantidades de adhesivo sin embargo resistencias relativamente bajas y además en la prueba SBI ("*Single Burning Item - Test*", de acuerdo con la norma EN 13823) un desarrollo de humo tan fuerte que esta prueba no se aprueba. La prueba SBI incluyendo el desarrollo de humo es junto al valor calorífico específico el segundo criterio que debe cumplir un adhesivo según la norma EN 13501-1. Mediante la sustitución de una parte de los polipropilenglicoles por aceite de ricino puede reducirse fuertemente de manera sorprendente el desarrollo de humo y mediante el uso de hidróxido de aluminio en lugar de carbonato de calcio se reduce drásticamente el valor calorífico específico. El adhesivo de acuerdo con el ejemplo 2 de acuerdo con la invención tiene un valor calorífico específico de 12 MJ/kg. Debido a ello puede usarse el adhesivo con una cantidad de aplicación máxima de 333 g/m^2, de modo las adhesiones tipo sándwich preparadas de este modo presentan resistencias superiores. Además, las adhesiones tipo sándwich de placas de lana mineral y capas exteriores metálicas cumplen los requerimientos de la norma EN 13501 - 1 para la clasificación A2.

La norma DIN 4102-1, que se considera aún con frecuencia para clasificaciones de protección frente a incendios, plantea con respecto al desarrollo de humo con solicitación de la llama o en condiciones de carbonización a baja temperatura o en la prueba de pozos de incendios aún requerimientos más severos, que aún no cumple el adhesivo de acuerdo con el ejemplo 2.

El adhesivo 3 de acuerdo con la invención presenta el mismo valor calorífico específico que el adhesivo de acuerdo con el ejemplo 2, debido al agente ignífugo adicional éste adhesivo cumple todos los requerimientos que son

necesarios para que las adhesiones tipo sándwich de la técnica mencionada anteriormente cumplan también la norma DIN 4102-1. Además se cumple igualmente la prueba de pozo de incendios con estas adhesiones.

REIVINDICACIONES

1. Composición reactiva de adhesivo de poliuretano de 2 componentes a base de polioles, poliisocianatos y cargas, caracterizada por que el valor calorífico específico de acuerdo con la norma EN ISO 1716 es ≤ 20 MJ/kg, preferentemente ≤ 15 MJ/kg, y como componente principal del poliol se usan aceite de ricino o productos de transesterificación de mezclas de aceite de ricino con triglicéridos libres de grupos OH, y la parte constituyente predominante de las cargas es hidróxido de aluminio u óxido de aluminio hidrato.

2. Composición reactiva de adhesivo de poliuretano según la reivindicación 1, que está compuesta de un componente A que contiene uno o varios polioles, cargas inhibidoras de la llama, eventualmente plastificantes, disolventes de alto punto de ebullición, eventualmente agua y/o ácido(s) carboxílico(s) y/o agentes humectantes o sus mezclas y un componente B que contiene un poliisocianato con una funcionalidad isocianato de 2,0 a 3.0, preferentemente de 2,0 a 2,7.

3. Composición reactiva de adhesivo de poliuretano según la reivindicación 2, caracterizada por que las cargas inhibidoras de la llama se seleccionan de caolín, óxido de calcio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, carbonatos de magnesio básicos, borato de cinc, óxido de antimonio, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio hidrato, polifosfato de amonio o sus mezclas, eventualmente en combinación con compuestos orgánicos halogenados y/o compuestos de fósforo orgánicos.

4. Composición reactiva de adhesivo de poliuretano según la reivindicación 3, caracterizada por que los compuestos orgánicos halogenados se seleccionan de cloroparafinas, hexabromobenceno, ésteres difenílicos bromados, dibromoneopentilglicol, PVC o sus mezclas.

5. Composición reactiva de adhesivo de poliuretano según la reivindicaciones 3, caracterizada por que los compuestos de fósforo orgánicos se seleccionan de fosfatos de triarilo, fosfatos de alquilarilo, fosfatos de trialquilo, fosfitos o fosfonatos de arilo, alquilarilo, alquilo o sus mezclas, eventualmente en combinación con los compuestos halogenados de acuerdo con la reivindicación 4.

6. Uso de los adhesivos según al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5 para la adhesión de elementos de construcción de tipo sándwich.

7. Elemento de construcción de tipo sándwich con una composición de adhesivo de poliuretano de 2 componentes según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que su comportamiento en incendio corresponde con la clase A2 según la norma EN 13501-1 y/o la norma DIN 4102 parte 1.