

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 236**

51 Int. Cl.:
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08864957 .9**
96 Fecha de presentación: **19.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2222745**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **ADHESIVO DE PU DE 2 COMPONENTES PARA EL PEGADO DE PIEZAS MOLDEADAS QUE CONTIENEN FIBRAS.**

30 Prioridad:
20.12.2007 DE 102007062529

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**SCHLINGLOFF, Nicole;
BOGEDAIN, Dorothee Ursula y
GANSOW, Michael**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 369 236 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de PU de 2 componentes para el pegado de piezas moldeadas que contienen fibras

La invención se refiere a un adhesivo de 2 componentes basado en poliuretanos, que posee un gran poder adhesivo. Este adhesivo está pensado para poder pegar también sustratos con superficies no planas y salvar con fuerza adhesiva firme las fisuras y los intersticios.

En el documento WO 2004/029121 se describen adhesivos de PU de 2 componentes, formados por polioles de tipo diol o triol, que reticulan por reacción con los poliisocianatos. Forman también parte de la composición pigmentos, tales como el ácido silícico altamente dispersado, cargas de relleno y tamices moleculares. Como componentes esenciales de la invención se incluyen ácidos orgánicos que tienen un pK entre 2,8 y 4,5. No se describe la adición de polioles de mayor número de grupos funcionales para elevar la densidad de reticulación. Es también conocido que los ácidos carboxílicos pueden conducir a una mayor formación de burbujas dentro de los sistemas reticulados con isocianatos.

En el documento WO 2002/066572 se describen adhesivos de PU de 2 componentes para materiales de madera, que contienen hasta un 98 % de polioles oleoquímicos, del 1 al 7,5 % de un diol de peso molecular bajo, con un índice de OH entre 400 y 2000, así como del 1 al 7,5 % de un poliol pentafuncional, otros auxiliares y una resina, dichos adhesivos pueden reticularse con poliisocianatos.

En el documento EP 0794977 se describen adhesivos de PU de 2 componentes, formados por polioles, ácido silícico altamente dispersado, cargas de relleno y tamices moleculares, que reticulan por reacción con poliisocianatos. Como polioles se emplean dioles y trioles. Los adhesivos anteriores se destinan al pegado de madera y de metal, pero no se describe el pegado de sustratos de plástico, que presenten una gran estabilidad mecánica incluso cuando se someten a una temperatura considerable.

Es también conocido el pegado de sustratos de plástico reforzado con fibras de vidrio. Estos sustratos poseen una gran estabilidad mecánica, por ello es deseable que los plásticos en cuestión puedan absorber también las fuerzas correspondientes. Los ejemplos de estos pegados o uniones pegadas son el pegado de componentes reforzados con fibras para alas y otras partes de los aviones, el pegado de componentes reforzados con fibras para la industria de los botes o barcas o el pegado de componentes reforzados con fibras para la fabricación de aspas de molinos de viento para la producción de electricidad. Las exigencias mecánicas que deben cumplir los componentes pegados son elevadas. Tienen que absorber grandes fuerzas de tracción, los esfuerzos para absorber las vibraciones permanentes son grandes y conducen a la fatiga del material. También son grandes los factores atmosféricos, se tiene que asegurar la estabilidad frente a las grandes diferencias de temperatura, así como la constancia de propiedades cuando la humedad varía. Ya es conocido el pegado de estas piezas con adhesivos epoxi de 2 componentes. Tienen una resistencia mecánica suficiente, pero surgen varios inconvenientes durante su transformación o procesado. Se requieren por ejemplo temperaturas elevadas para la reticulación, para lograr una resistencia mecánica suficiente. Además, las superficies del sustrato tienen que prepararse de forma especial antes del pegado.

Los adhesivos del estado de la técnica tienen el inconveniente de que las uniones pegadas no tienen estabilidad mecánica suficiente en las diferentes condiciones de intemperie y temperatura. Además son poco adecuados para el pegado de grandes superficies, ya que el tiempo de transformación hasta la soldadura o pegado de los sustratos no es suficientemente largo. Por otro lado, los adhesivos no son apropiados para salvar de forma solvente y concluyente las faltas de planitud (irregularidades) de los sustratos a pegar.

Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar un adhesivo que pegue entre sí sustratos de plástico sin tratamiento previo, que tenga un largo período de tiempo disponible para el procesado y asegure una unión pegada estable incluso de superficies no planas. Además, las capas de adhesivo reticulado tienen que ser insensibles a la humedad y a las diferentes temperaturas ambientales y mantener estables sus propiedades mecánicas.

La invención alcanza su objeto con un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, que consta de un componente poliol que contiene del 2 al 30 % en peso de por lo menos un poliesterdiol de un peso molecular superior a 1000 g/mol, del 5 al 35 % en peso de por lo menos un poliol provisto de 3 a 14 grupos funcionales, del 5 al 35 % en peso de polioles hidrófobos, de una funcionalidad OH entre 2,3 y 4, elegidos entre policarbonatopolioles, polibutadienopolioles o polioles oleoquímicos, así como del 2 al 65 % en peso de otros aditivos y auxiliares, la suma de dichos porcentajes debe totalizar el 100 %, así como un componente isocianato formado por poliisocianatos que tienen una proporción NCO/OH de 0,9:1 a 1,5:1, y el adhesivo reticulado tiene una T_g superior a 60°C.

Otro objeto de la invención es la utilización de estos adhesivos de PU de 2 componentes para el pegado de plásticos reforzados con fibras, en especial de piezas reforzadas con fibras para la fabricación de aspas de instalaciones eólicas de generación de electricidad.

Como sustratos son apropiados los artículos moldeados ya conocidos de materiales mixtos reforzados con fibras, que poseen gran resistencia mecánica. Estas fibras pueden ser por ejemplo fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida, que quedan aprisionadas u ocluidas dentro de una matriz de plástico. Estas fibras pueden incorporarse en forma de esteras (Matte), tejidos, no tejidos o filamentos (rovings). La matriz de plástico puede ser por ejemplo de poliésteres o de epóxidos, que por acción de un reticulante y/o endurecedor pueden reaccionar para formar un polímero termoendurecido. Los expertos ya conocen estos sustratos reforzados con fibras. Se emplean por ejemplo en la construcciones de aviones, barcos o botes y en otras piezas que deben soportar grandes esfuerzos mecánicos. Un campo especial de aplicación de estos sustratos pegados son las aspas de los rotores de molinos de viento para generación de electricidad. Los procesos de fabricación de estas piezas moldeadas también son conocidos.

Las aspas se fabrican por ejemplo por moldeo de piezas huecas y se reticulan. El molde suele estar partido en dos. La cara de la pieza que está en contacto con el moldeo se obtiene en general con una superficie lisa, lista para el uso, mientras que la cara opuesta puede y debe normalmente mecanizarse. En la posterior fabricación de las aspas se pegan entre sí dos o más sustratos de este tipo. La cara que se pega es en general la cara que ha estado en contacto con el molde. La superficie debe tener una configuración tal que las partes de sustrato a pegar presenten aproximadamente un encaje. La superficie prevista para el pegado pueden ser rugosa y de por sí no plana. Según la invención no es necesario el lijado ni el fresado para conseguir una forma que sea la imagen en el espejo de la pieza contraria a pegar. Cuando se emplean los adhesivos de la invención tampoco es necesario el tratamiento previo de las superficies a pegar. Es suficiente con la superficie esté libre de polvo y de grasa en el momento en el que se aplican el adhesivo, no es necesario aplicar imprimación alguna.

Una forma de trabajar ya conocida consiste en que las superficies de la cara exterior de las piezas se cubran con un tejido protector resistente al rasgado después de la fabricación de las piezas en el molde y antes de la reticulación. El tejido puede quitarse por completo inmediatamente antes del pegado posterior y de este modo se presenta la superficie adecuada. También es posible mecanizar estas superficies para dejarlas rugosas y para darles un buen encaje con la pieza opuesta correspondiente. Sobre las superficies de los sustratos preparadas de este modo y libres de partes sueltas y de polvo se puede aplicar seguidamente el adhesivo de la invención.

El adhesivo de PU de 2 componentes de la invención es líquido, pero en caso especiales puede tener también propiedades tixotrópicas. Consta de un componente polioliol y un componente isocianato. Estos componentes se mezclan entre sí inmediatamente antes de la aplicación. El componente polioliol ha de contener varios polioles polifuncionales. De este modo se asegura una reticulación suficiente para que resulte una unión pegada mecánicamente estable, incluso cuando se somete a condiciones térmicas elevadas. Mediante la elección de los polioles apropiados se puede asegurar además que los adhesivos tendrán un carácter hidrófobo suficiente.

Un ingrediente del componente polioliol es un polioliol hidrófobo. Como polioles son idóneos por ejemplo los compuestos polihidroxilados líquidos, que tienen en promedio de dos a cuatro grupos hidroxilo por molécula. Como polioles hidrófobos son apropiados por ejemplo los policarbonatopolioles. Son ésteres de ácido carbónico que se obtienen por reacción de derivados de ácido carbónico, p.ej. el fosgeno o el carbonato de difenilo, con dioles. Son apropiados por ejemplo los dioles alifáticos de bajo peso molecular. Pueden utilizarse también como polioles hidrófobos en las composiciones de la invención los polibutadienos con grupos funcionales OH, p.ej. los suministrados con el nombre comercial de "Poly-bd".

El peso molecular de estos polioles se sitúa en general entre 300 y 5000 g/mol, con preferencia entre 500 y 3000 g/mol (peso molecular numérico medio, M_n , que puede determinarse por cromatografía GPC).

Pueden emplearse también polioles hidrófobos de origen oleoquímico. Se entiende por polioles oleoquímicos los polioles basados en aceites y grasas naturales, p.ej. los productos de reacción compuestos grasos epoxidados con alcoholes mono-, di- o polifuncionales o los ésteres de glicerina de ácidos grasos de cadena larga, que están sustituidos por lo menos parcialmente por grupos hidroxilo. Estos poliesterpolioles pueden obtenerse por ejemplo con la apertura total del anillo de los triglicéridos epoxidados, en los que la apertura del anillo puede realizarse conservando los enlaces éster. Como alcoholes para la apertura del anillo de triglicéridos epoxidados pueden utilizarse el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-etilhexanol, alcoholes grasos de 6 a 22 átomos de C, ciclohexanol, alcohol bencílico, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, trimetiloletano, pentaeritrita, sorbita así como los compuestos hidroxilados que contienen grupos éter, como los alquilglicoles o los oligómeros de glicoles y los oligómeros de glicerina.

Otro grupo de polioles oleoquímicos son los productos de apertura de anillo y de transesterificación de ésteres de ácidos grasos epóxidos de alcoholes inferiores, es decir, de ésteres metílicos, etílicos, propílicos o butílicos de ácidos grasos epoxidados.

Aquí son preferidos los productos de apertura de anillo o de transesterificación con alcoholes de 2 a 4 grupos funcionales, en especial los productos de reacción con etilenglicol, propilenglicol, oligómeros de etilenglicol, oligómeros de propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita.

- 5 En el contexto de la invención es también posible el uso de polioles oleoquímicos, que pueden obtenerse por transesterificación de alcoholes di- o polifuncionales, p.ej. el producto de adición de óxido de etileno u óxido de propileno sobre la glicerina, con triglicéridos, p.ej. el aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de semillas de algodón, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza.

- 10 Es especialmente preferida la utilización de aceite de ricino y dímeros de dioles como polioles oleoquímicos hidrófobos así los poliesterpolioles que se obtienen por apertura total del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos grasos por lo menos en parte olefinicamente insaturados con uno o varios alcoholes de 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial del derivado triglicérido para formar alquilesterpolioles de 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Estos polioles oleoquímicos pueden presentar índices de hidroxilo entre 50 y 400, con preferencia entre 100 y 300, su peso molecular se sitúa aproximadamente entre más de 500 y menos de 1500 g/mol.

- 15 La funcionalidad OH de los polioles hidrófobos debe ser en promedio de 2,3 a 4, en especial superior a 2,4. Pueden utilizarse también mezclas, cuyos ingredientes individuales pueden tener números diferentes de grupos OH.

- 20 Estos polioles hidrófobos son productos comerciales. La cantidad de los polioles hidrófobos debe situarse entre el 5 y el 50 % en peso, en especial hasta el 35 % en peso. La cantidad depende también de lo marcado que sea el carácter hidrófobo de los polioles. En lo que respecta a la mezcla de todos los polioles, la mezcla resultante deberá ser hidrófoba.

Otro componente necesario son los polioles de muchos grupos funcionales, que tengan de 3 a 14 grupos OH, en especial de 4 a 9 grupos OH. Estos polioles aumentan la densidad de reticulación de los polímeros y dan lugar a una mejor cohesión. Pueden ser también mezclas de polioles.

- 25 Los ejemplos de tales polioles son los alcoholes del azúcar, que tienen el número adecuado de grupos OH, en especial las tetritas, pentitas o hexitas o los basados en disacáridos. Pueden utilizarse también los azúcares adecuados, pero en especial los alcoholes de azúcar hidrogenados. Los ejemplos son la sorbita, el inositol, la manita, el treitol, la eritrita, la adonita, la arabita, la ribita, la xilita, la dulcita, la ribosa, la xilosa, la lixosa, la glucosa, la galactosa, la manosa, la alosa, la altrosa, la gulosa, la idosa, la talosa, la fructosa, la sorbosa, la psicosa, la tegatosa, la desoxirribosa, la glucosamina, la galactosamina, la ramnosa, la digitoxosa, la sacarosa, la lactosa, la trehalosa, la maltosa, la celobiosa, la melibiosa, la gestiobiosa, la rutinosa. Pueden utilizarse también los correspondientes productos de etoxilación y de propoxilación que tengan hasta 15 unidades de óxido de alquileo.

Son también apropiados los polioles que tienen 4, 5 ó 6 grupos OH y tienen por lo menos un grupo amino terciario. Los ejemplos de ello son los productos de reacción propoxilados o etoxilados de diaminas o triaminas de C₃ a C₆. Son adecuados en especial los productos de etoxilación y de propoxilación de la etilendiamina.

- 35 El peso molecular de estos polioles de número elevado de grupos funcionales puede situarse entre 120 y 3000 g/mol, en especial entre 250 y 2000 g/mol.

- 40 Pueden utilizarse también polieterpolioles. Los ejemplos de ello son los productos de reacción de alcoholes que tengan de 3 a 6 grupos funcionales, que pueden obtenerse por reacción con óxido de etileno u óxido de propileno, por ejemplo los polipropilenglicoles. Otro grupo de polieterpolioles apropiados es el formado por los politetrametilenglicoles, que pueden obtenerse p.ej. por polimerización ácida del tetrahidrofurano. El peso molecular de estos polieterpolioles se sitúa en general entre 200 y 6000 g/mol, con preferencia entre 400 y 3000 g/mol.

- 45 Pueden utilizarse también mezclas de distintos polioles que tengan de 3 a 14 grupos funcionales, son indicados en especial los polieterpolioles y polioles de azúcar a título individual o en forma de mezclas. Los polioles de número elevado de grupos funcionales llevan normalmente grupos OH. Pero, en otra forma de ejecución es también posible que como grupos funcionales reactivos estén presentes por lo menos en parte grupos -SH o -NHR.

- 50 Los polioles de número elevado de grupos funcionales presentan una gran polaridad debido al número de grupos OH y NH reactivos. En algunos casos son miscibles con agua. La cantidad de los polioles de número elevado de grupos funcionales y de los polioles hidrófobos deberán ajustarse de manera que la mezcla continúe teniendo carácter hidrófobo. Si no se logra, entonces es difícil conseguir una transformación o procesado para obtener un adhesivo sin burbujas, por otro lado tampoco queda asegurada la estabilidad mecánica de la unión pegada en caso de una humedad elevada del aire.

Una prueba sencilla para comparar las propiedades hidrófobas consiste en añadir un 1 % de agua a la mezcla de los polioles y mezclarlos a 25°C para formar una mezcla homogénea. Cuando se añade el MDI en bruto en una proporción ponderal 1:1 y se mezclan, entonces la mezcla que es suficientemente hidrófoba reticula formando un polímero casi sin burbujas, pero en caso de que el carácter hidrófobo no sea suficiente, entonces se forma una espuma. La ampliación de volumen en aprox. un 20 % ya no es apropiada, porque no debe formarse ninguna burbuja o solo muy pocas.

Otro ingrediente del adhesivo de PU de 2 componentes de la invención son los poliesterdioles basados en ácidos carboxílicos con dioles. Los poliesterdioles apropiados tienen un peso molecular entre aprox. 1000 y 15.000 g/mol. Pueden utilizarse por ejemplo poliesterpolioles obtenidos por reacción de alcoholes de bajo peso molecular con lactonas. Los ejemplos de alcoholes son el etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y los polibutilenglicoles, polietilenglicoles, polipropilenglicoles que tengan hasta 10 unidades repetitivas.

Otros poliesterpolioles apropiados pueden obtenerse por policondensación. Por ejemplo se pueden condensar alcoholes difuncionales y/o pequeñas cantidades de trifuncionales con un defecto de ácidos dicarboxílicos y/o tricarboxílicos o sus derivados reactivos para formar los poliesterpolioles. Pueden utilizarse ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos. Son ácidos carboxílicos apropiados por ejemplo el ácido adípico o el ácido succínico y sus homólogos superiores que tienen hasta 16 átomos de C, también los ácidos dicarboxílicos insaturados, por ejemplo el ácido maleico o el ácido fumárico, los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en especial el ácido ftálico, el ácido isoftálico o el ácido tereftálico. Como ácidos tricarboxílicos son indicados por ejemplo el ácido cítrico y el ácido trimelítico. Los ácidos mencionados pueden utilizarse de modo individual o bien en forma de mezclas de dos o más componentes. Son especialmente apropiados los poliesterpolioles de ácidos carboxílicos alifáticos con dioles alifáticos lineales, ramificados o cicloalifáticos, por ejemplo los dioles mencionados previamente. Los alcoholes especialmente indicados son el hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol y mezclas de los mismos. Los ácidos especialmente adecuados son los que tienen de 4 a 12 átomos de C, por ejemplo el ácido succínico, el ácido azelaico, el ácido subérico, el ácido sebáico, el ácido adípico y sus mezclas.

Los poliesterdioles han de tener un punto de fusión bajo o ser líquidos a temperatura ambiente. El peso molecular puede situarse con preferencia entre 1500 y 8000 g/mol. Los polioles pueden tener una funcionalidad situada aprox. entre 1,8 y 2,2, en general deben presentarse en forma de dioles. Los poliesterdioles son ventajosos porque facilitan la miscibilidad de los polioles hidrófobos con los polares.

El componente polioliol debe tener del 2 al 30 % en peso de por lo menos un poliesterpolioliol, del 5 al 50 % en peso de polioles hidrófobos con una funcionalidad OH entre 2,3 y 4, elegidos entre los policarbonatopolioliols, polibutadienopolioliols o polioles oleoquímicos así como del 5 al 35 % en peso de polioles polifuncionales que tengan de 3 a 14 grupos OH, además del 2 al 65 % en peso de aditivos o auxiliares. Una forma preferida de ejecución contiene del 5 al 20 % en peso de poliesterpolioles, del 10 al 30 % en peso de polioles hidrófobos, del 10 al 30 % en peso de polioles polifuncionales y aditivos. La suma de todos los porcentajes de los ingredientes del componente polioliol debe totalizar el 100 %.

Los distintos ingredientes del polioliol influyen en las propiedades requeridas del adhesivo reticulado. Si es demasiado pequeña la cantidad de polioles de 3 a 14 grupos OH, entonces el adhesivo no logra alcanzar una cohesión suficiente. Con la cantidad de estos polioles se puede influir en la densidad de reticulación del adhesivo, también influye en la temperatura de transición vítrea. Si la cantidad de polioles hidrófobos no es suficiente, entonces pueden surgir deterioros mecánicos durante el pegado, por ejemplo burbujas de gas. Por otro lado puede influir negativamente en el tiempo disponible para realizar la transformación o procesado.

Como poliisocianatos del componente isocianato son apropiados los que tienen varios grupos funcionales isocianato. Los isocianatos contienen con preferencia en promedio de 2 a 5 grupos NCO, con preferencia hasta 4 grupos NCO. Son ejemplos de isocianatos apropiados el diisocianato de 1,5-naftileno, el diisocianato de 2,4- o 4,4'-difenilmetano (MDI), el MDI hidrogenado (H12MDI), el diisocianato de xilileno (XDI), el diisocianato de m- y p-tetrametilxilileno (TMXDI), el diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, el diisocianato de di- y tetraalquildifenilmetano, el diisocianato de 4,4'-dibencilo, el diisocianato de 1,3-fenileno, el diisocianato de 1,4-fenileno, los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), el 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, el 1,12-diisocianatododecano, el 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, el 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, el 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (IPDI), el tetrametoxi-butano-1,4-diisocianato, el butano-1,4-diisocianato, el hexano-1,6-diisocianato (HDI), el diisocianato de ácidos grasos dímeros, el dicitlohexilmetanodiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, etileno-diisocianato o el ftalato de bis-isocianatoetileno.

Pueden utilizarse también prepolímeros de bajo peso molecular, es decir, oligómeros que tengan varios grupos isocianato, o sea productos de reacción del MDI o del TDI con dioles de bajo peso molecular, p.ej. etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o trietilenglicol. Estos oligómeros se obtienen con un exceso de poliisocianato

monómero en presencia de dioles. El peso molecular de los dioles se sitúa por lo general por debajo de 1500 g/mol. Eventualmente puede liberarse el producto de reacción de los monómeros por destilación. Son también apropiados los isocianuratos y los biurets de isocianatos, por ejemplo de HDI o de IPDI, así como el difenilmetanodiisocianato licuado con carbodiimida o el MDI en bruto.

5 Pueden utilizarse también poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, cuya reactividad puede intensificarse subiendo la temperatura o añadiendo catalizadores. Pero se prefieren los poliisocianatos aromáticos, también los aductos oligo-
 10 merizados que tienen grupos NCO terminales, derivados de los isocianatos aromáticos ya mencionados y de dioles de bajo peso molecular. Con preferencia, los poliisocianatos deberán ser líquidos a temperatura ambiente. Los adhesivos de poliuretano de dos componentes de la invención pueden contener además auxiliares, que con prefe-
 15 rencia se incorporan total o parcialmente al componente polioliol. Se entiende por auxiliares aquellos materiales que por lo general se añaden en cantidades pequeñas, para modificar las propiedades del adhesivo en la dirección deseada, p.ej. la viscosidad, el comportamiento de humectación, la estabilidad, la velocidad de reacción, la forma-
 ción de burbujas, la estabilidad al almacenaje y la adherencia y también para adaptar las propiedades a la finalidad de uso. Los ejemplos de auxiliares son las cargas de relleno, los nivelantes, los desaireantes, los agentes tixotrópi-
 cos, los catalizadores, los antioxidantes, los colorantes, los desecantes, las resinas, los plastificantes y los humec-
 tantes.

Pueden utilizarse también catalizadores, por ejemplo en el caso de emplear isocianatos alifáticos. Como catalizado-
 res se emplean los compuestos organometálicos habituales, ya conocidos por la química de los poliuretanos, p.ej.
 20 los compuestos de hierro y también en especial los compuestos de estaño. Son ejemplos de ello los compuestos 1,3-dicarbonilo de hierro, por ejemplo el acetilacetato de hierro (III), también en especial los compuestos orgánicos de estaño bivalente, en especial los carboxilatos de Sn (II), los dicarboxilatos de dialquil-Sn (II), los dialcoxilatos correspondientes, p.ej. el dilaurato de dibutilestaño, el diacetato de dibutilestaño, el diacetato de dioctilestaño, el maleato de dibutilestaño, el octoato de estaño (II). Como catalizadores pueden utilizarse en especial las aminas terciarias o las amidinas, eventualmente en combinación con los compuestos de estaño recién citados. Como ami-
 25 nas se toman en consideración los compuestos tanto acíclicos como en especial los cíclicos. Los ejemplos son la tetrametilbutanodiamina, el bis(dimetilaminoetil)éter, el 1,4-diaza-biciclooctano (DABCO), 1,8-diaza-biciclo-(5,4,0)-undeceno, 2,2'-dimorfolinodietiléter, dimetilpiperazina o mezclas de estas aminas. Otra forma preferida de ejecución del adhesivo de PU de 2 componentes trabaja sin catalizadores.

Eventualmente el adhesivo de la invención puede contener además estabilizadores. Se entiende por estabilizadores
 30 en el sentido de esta invención los antioxidantes, los estabilizadores UV o los estabilizadores de hidrólisis. Son ejemplos de ellos los fenoles impedidos estéricamente que son productos comerciales y/o los tioéteres y/o los benzotriazoles sustituidos y/o las aminas de tipo "HALS" (hindered amine light stabilizer).

Puede contener también resinas. Pueden ser resinas naturales o resinas sintéticas. Son ejemplos de ello las resina
 35 de goma laca, de colofonia, de talol, resina de bálsamo o resina de raíces, resinas de hidrocarburos, de terpeno, de cumarona/indeno, de furano, resinas alquídicas, resinas de ésteres de glicerina, resinas de urea, de melamina, de poliamida, en especial las resinas de aldehídos, cetonas y fenólicas. Las resinas tienen en general un punto de fusión bajo y son ventajosas entre otros para mejorar la compatibilidad de los componentes. Una forma especial de ejecución utiliza resina que tienen grupos OH, en especial varios grupos OH. Entonces estos pueden reaccionar con los isocianatos. En una forma preferida de ejecución, la cantidad puede situarse entre el 5 y el 30 % en peso.

Las composiciones de la invención pueden contener además otros auxiliares y aditivos de por sí conocidos, p.ej.
 40 plastificantes, agentes tixotrópicos, pastas de color o pigmentos. Como cargas de relleno apropiadas cabe mencionar los compuestos inorgánicos no reactivos con los isocianatos. Son ejemplos de cargas de relleno y pigmentos idóneos la creta natural, molida, la creta precipitada, la barita (sulfato de bario), el talco, la mica, el negro de humo, el dióxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de aluminio, el óxido de cinc, el sulfato de cinc o el dióxido de silicio. Se
 45 pueden incorporarse también como cargas de relleno polvos absorbentes de agua, por ejemplo zeolitas. Las cargas de relleno presentes estarán finamente divididas, por ejemplo de 1 a 200 µm, en especial de 50 µm, los pigmentos pueden ser también nanométricos. La cantidad de las cargas de relleno y pigmentos debe situarse entre el 0 y el 60 % en peso, en especial del 5 al 40 % en peso. La cantidad de las cargas de relleno influye en la dureza del adhesivo reticulado. Eligiendo oportunamente la cantidad y el tipo de la carga de relleno se puede influir también en la viscosi-
 50 dad.

Los aditivos se eligen de manera que no reaccionen directa o indirectamente con los isocianatos, por lo menos
 mientras dura la reacción de reticulación. En especial no deberán añadirse aditivos que fomenten la formación de burbujas en el adhesivo, como son los ácidos carboxílicos. El adhesivo de la invención no debe contener disolventes orgánicos, que sean volátiles por ejemplo a temperaturas inferiores a 120°C. En especial tampoco deberán contener
 55 plastificantes.

La proporción entre los grupos isocianatos presentes en el componente isocianato y los grupos OH contenidos en el componente polioliol deberá situarse por lo general en términos de equivalencia, pero teniendo en cuenta la humedad

existente en la superficie puede ser conveniente un ligero exceso de grupos isocianato. La proporción NCO/OH debe situarse entre 0,90:1 y 1,5:1, en especial entre 1,0:1 y 1,3:1.

5 Para la fabricación del adhesivo de poliuretano de 2 componentes de la invención se fabrica en primer lugar el componente polioliol. Para ello se mezclan los polioliol líquidos, después se pueden incorporar a la mezcla los polioliol sólidos. Para disolverlos puede recurrirse al calentamiento. Después se añaden los auxiliares y se dispersan. El contenido de humedad deberá mantenerse bajo, por ejemplo puede reducirse el contenido de agua con la adición de tamices moleculares. Los auxiliares inertes pueden añadirse en parte al componente isocianato. Los dos componentes se almacenan separados antes de su aplicación. Para la aplicación se mezclan los dos componentes de manera de por sí conocida y se aplica la mezcla sobre el sustrato a pegar.

10 El adhesivo de la invención debe tener una forma pastosa en la temperatura de procesado, es decir, entre 10 y 40°C. Puede aplicarse en forma de película o de cordón y no debe correrse sobre el sustrato. El adhesivo de la invención es en especial tixotrópico.

15 Dado que a menudo tienen que pegarse superficies grandes y con el fin de permitir un posicionado exacto de las partes del sustrato a pegar, es necesario que el tiempo disponible para el procesado sea largo. Según la invención se dispone de un tiempo de más de 30 min, en especial de más de 60 min. Se entiende por tiempo disponible para el procesado el período de tiempo que queda después del mezclado total del adhesivo de 2 componentes para la transformación correcta, antes de que la consistencia del adhesivo se haya alterado debido a la reacción iniciada de tal manera que ya no permita la aplicación, la extensión de la mezcla sobre el sustrato ni la buena adhesión. La modificación de la composición del adhesivo permite efectuar de forma controlada las reacciones de reticulación, pero pueden surgir reacciones secundarias que influyan negativamente en el tiempo disponible (recortándolo).

20 Se puede influir en el tiempo disponible (también llamado "pot-life") mediante la cantidad de alcoholes hidrófobos. Si la cantidad de polioliol hidrófobos es demasiado pequeña, entonces no se consigue un tiempo disponible suficiente. El adhesivo reticula rápidamente y se observa la formación de burbujas. También puede influirse con el catalizador en la velocidad de reacción y el tiempo disponible. El contenido de agua del componente polioliol deberá ser inferior al 2 % en peso, en especial inferior al 1 % en peso, con preferencia inferior al 0,5 % en peso.

30 Gracias a la elección de los ingredientes, la temperatura de transición vítrea (T_g) del adhesivo de la invención deberá situarse entre 50°C y 130°C (medida por calorimetría de escaneo diferencial, DSC, norma DIN 11357), en especial entre 60 y 110°C. Una T_g elevada es necesaria para conseguir la estabilidad mecánica requerida. Con la elección del polioliol hidrófobo y del polioliol polifuncional de la invención se obtienen adhesivos reticulados de gran estabilidad mecánica. Los adhesivos apropiados de la invención dan lugar después de la reticulación a una red o malla hidrófoba. Se ha constatado que una cantidad insuficiente de alcoholes hidrófobos conduce a una T_g no constante debido a la incidencia de la humedad. Según la invención, la temperatura de transición vítrea no deberá diferir en más del 20 % del valor inicial después de sumergir la probeta en agua (agua destilada a 25°C durante 1000 h).

35 En otra forma de ejecución es posible que el adhesivo presente por lo menos dos temperaturas de transición vítrea. La segunda temperatura de transición vítrea se situará por debajo de la primera temperatura de transición vítrea. Por ejemplo esta segunda T_g se sitúa en un intervalo de temperaturas de -50°C a +70°C, en especial de -10°C a +40°C.

La estabilidad estructural de la unión pegada puede medirse por ejemplo a través del módulo de elasticidad (módulo E). Con la composición de la invención se asegura que, cuando la temperatura de medición se sitúa entre -10°C y +70°C, este módulo será mayor que 1000 MPa (de modo similar a la norma DIN EN ISO 527).

40 El adhesivo de PU de 2 componentes de la invención puede utilizarse en especial para el pegado de materiales mixtos que contienen fibras. Los sustratos se fabrican en forma de piezas moldeadas. La superficie a pegar deberá estar limpia de suciedades, puede utilizarse directamente tal como sale del proceso de fabricación. Lo normal es proteger provisionalmente la superficie con un tejido, que se quita en el momento de continuar el procesado. Sobre esta superficie se aplica el adhesivo de la invención en forma de capa, de cordón o de puntos. El grosor de capa puede ser hasta de 2 cm. Después se coloca el segundo sustrato, se coloca para que encaje bien y eventualmente se prensa y se fija. Con ello el adhesivo todavía líquido se reparte de modo homogéneo sobre la superficie. Gracias a un elevado grosor de capa puede asegurarse que se compensarán con el adhesivo las faltas de planitud existentes de las superficies a pegar y se conseguirá un contacto en toda la superficie de los sustratos.

50 Después se reticula la unión pegada. Esto puede realizarse a temperatura ambiente, eventualmente la reticulación puede acelerarse elevando la temperatura, hasta 90°C como máximo. Después de la reticulación, el adhesivo presenta una gran resistencia mecánica. La unión pegada presenta una resistencia al cizallamiento superior a 15 MPa, medida con arreglo a la norma DIN EN 1465.

5 Puede ser ventajoso para mejorar de la unión pegada someter a los sustratos pegados después de la reticulación del adhesivo a un proceso de recocido. Para ello se calienta de modo uniforme la zona de la unión pegada de la pieza a una temperatura entre 40 y 100°C durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 24 horas. Con independencia de la teoría se supone que se conserva el ordenamiento interno de puntos de reticulación y zonas cristalinas, que de este modo conduce a propiedades estables en la capa del adhesivo. Empleando los adhesivos de PU de 2 componentes de la invención se consigue reducir el tiempo de reticulación o la temperatura necesaria para ella. De este modo se reduce también el esfuerzo que tiene que realizar el material mixto durante el proceso de fabricación. El recocido puede reducirse o incluso se puede prescindir de él.

10 Los adhesivos de la invención son mecánicamente estables después de la reticulación, incluso cuando se someten a temperaturas elevadas. De este modo pueden rellenarse con el adhesivo los huecos, hendiduras y cavidades de hasta 2 mm y dar lugar a una unión pegada firme. La unión pegada es estable incluso cuando se somete a esfuerzos variables, que se producen durante el uso de tales aspas como rotor. Las vibraciones provocadas por los diferentes factores atmosféricos, las variaciones de temperatura o la mayor concentración de la humedad no debilitan la unión pegada.

15 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

poliesterpoliol A: peso molecular = 2000; por reacción de ácido adípico con butanodiol y hexanodiol; f = 2
 polioli hidrófobo: aceite de ricino
 polioli B1 : peso molecular = 700 ; polieterpoliol; f = 3
 polioli B2 : N,N,N'N"-tetra(2-hidroxipropil)etilendiamina; f = 4

20 Se mezclan a temperatura ambiente los ingredientes del componente polioli (cantidad en peso). Para fabricar el adhesivo se mezcla el componente polioli con el isocianato y en menos de 30 min. se fabrica la probeta adecuada y después se reticula.

Reticulación : 48 h a 40°C.

ejemplo	1	2
material de partida		
componente polioli:		
aceite de ricino	30	30
polioli B1	25	--
polioli B2	--	10
poliesterpoliol A	13	14
carbonato cálcico	20	20
Aerosil R 202	5	4
DABCO	0,5	0,5
estabilizadores	0,5	0,5
zeolitas	3,0	2,0
componente isocianato:	NCO:OH 1,05	NCO:OH 1,05
MDI en bruto		
módulo E (aprox.)	2000 MPa	2200 MPa
T _g	55°C	60°C
T _g (después de inmersión en agua)	aprox. 45°C	aprox. 50°C

25 A una capa del componente polioli se le añade un 1 % de agua, después se mezclan con la misma cantidad de MDI y se reticula a temperatura ambiente en forma de cilindro de aprox. 1 cm de grosor, 5 cm de diámetro. Se obtiene un cilindro sólido que presenta muy pocas burbujas.

Ejemplo 3 (comparativo)

30 Se prepara la misma composición que en el ejemplo 1 pero se sustituye el aceite de ricino (polioli hidrófobo) por la cantidad equivalente de un polietilenglicol (peso molecular aprox. 1000, 3 grupos funcionales). Se reduce la cantidad de zeolita a 1.

Durante la reticulación se pone de manifiesto que el cordón grueso del adhesivo presentaba burbujas y por ello su estabilidad mecánica no era buena.

Mezclando el componente polioliol con un 1 % de agua y mezclando después con igual cantidad de isocianato se reticula el adhesivo con una fuerte formación de burbujas.

Ejemplo 4 (comparativo)

5 Se prepara la misma composición que en el ejemplo 2. Se sustituye el polioliol B por un polieterdiol (peso molecular 800).

Se reticula el adhesivo. Pero se observa que la temperatura de transición vítrea tiene un valor inferior a 40°C. Las propiedades mecánicas del adhesivo (p.ej. el módulo de elasticidad) no son satisfactorias.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de poliuretano de 2 componentes que consta de un componente poliol que contiene
 - a) del 2 al 30 % en peso de por lo menos un poliesterdiol que tiene un peso molecular superior a 1000 g/mol;
 - b) del 5 al 35 % en peso de por lo menos un poliol que tiene de 3 a 14 grupos funcionales;
 - 5 c) del 5 al 35 % en peso de polioles hidrófobos que tienen una funcionalidad OH entre 2,3 y 4, elegido entre los policarbonatopolioles, polibutadienopolioles y polioles oleoquímicos;
 - d) del 2 al 65 % en peso de otros aditivos y auxiliares, la suma de todos los porcentajes debe totalidad el 100 %, así como un componente isocianato elegido entre poliisocianatos que tienen una proporción NCO/OH de 0,9:1 a 1,5:1, el adhesivo reticulado tiene una T_g superior a 50°C.
- 10 2. Adhesivo de PU de 2 componentes según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliol hidrófobo se emplea el aceite de ricino o un dímero de diol.
 3. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el poliesterdiol se basa en dioles alifáticos lineales, cicloalifáticos y/o ramificados de bajo peso molecular, y ácidos dicarboxílicos alifáticos, y tiene un peso molecular de hasta 15000 g/mol, en especial de 1500 a 8000 g/mol.
- 15 4. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el poliol b) es un poliol que tiene de 3 a 9 grupos OH y se elige entre los alcoholes del azúcar, los polieterpolioles y los polioles que contienen grupos amino.
 5. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque como aditivos forman parte de la composición resinas, en especial resinas que tienen uno o varios grupos OH.
- 20 6. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque se emplean poliisocianatos aromáticos.
 7. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el adhesivo no contiene disolventes, en especial tampoco contiene plastificantes.
 8. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque el adhesivo reticulado tiene una T_g superior a 60°C e inferior a 130°C.
- 25 9. Adhesivo de PU de 2 componentes según la reivindicación 8, caracterizado porque el adhesivo reticulado tiene propiedades hidrófobas, de modo que después de la inmersión en agua la temperatura de transición vítrea T_g se desviará en menos del 20 % del valor inicial.
- 30 10. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque el adhesivo reticulado tiene una segunda T_g , que es inferior a la primera T_g .
 11. Adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado porque después de la reticulación el adhesivo tiene un módulo E superior a 1000 MPa a una temperatura entre -10°C y 70°C.
 12. Uso de un adhesivo de PU de 2 componentes según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para pegar sustratos metálicos, de plástico o de espuma o materiales mixtos reforzados con fibras.
- 35 13. Uso según la reivindicación 12 para el pegado de piezas moldeadas basadas en fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras textiles, aprisionadas dentro de una matriz de poliéster o de poliepóxido.
14. Uso según la reivindicación 12 ó 13 para el pegado de piezas moldeadas que tienen una superficie irregular.