

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 417**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/36** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08735707 .5**  
96 Fecha de presentación: **02.04.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2144945**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **MÉTODO PARA LA ADHERENCIA SIN CAPA DE FONDO O IMPRIMACIÓN DE SUSTRATOS DE METAL O PLÁSTICO.**

30 Prioridad:  
**07.05.2007 DE 102007021794**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.02.2012**

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

72 Inventor/es:  
**THIELE, Lothar y  
JONSCHER, Karin**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 373 417 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

Método para la adherencia sin capa de fondo o imprimación de sustratos de metal o plástico

La invención se refiere a un método para la adherencia de sustratos de metal o plástico con adhesivos de poliuretano de dos componentes, donde los sustratos no han sido tratados previamente con una imprimación o capa de fondo. Además se dispone de un adhesivo de poliuretano de dos componentes adecuado para ello.

Los adhesivos de poliuretano son bien conocidos. Así en la DE 44 12 759 A1 se describe un adhesivo de poliuretano de un solo componente, que se caracteriza por un contenido del 50 al 95% en peso de un prepolímero de poliuretano que contienen isocianat junto con pigmentos hidrófobos de dióxido de silicio y polvos del cribado molecular, así como otros aditivos convencionales y/o algún acelerador o activador. Un inconveniente es el largo periodo de tiempo de prensado del adhesivo de madera descrito. Con los adhesivos de poliuretano de un solo componente no se consiguen los cortos tiempos de prensado de los adhesivos a base de poliuretano de dos componentes.

También se conocen otros adhesivos de poliuretano. Por ejemplo en la DE 44 01 572 A1 se describen adhesivos de poliuretano de dos componentes a base de un componente de isocianato y de un componente de polioliol, que además de un 2 hasta 7% de polioliol oleoquímico, respecto al polioliol oleoquímico, contiene al menos un alcohol di- y/o trifuncional y donde el número de grupos hidroxilo del alcohol o de sus mezclas es 1100 hasta 1850. Se pueden emplear composiciones para la adherencia de sustratos rígidos o flexibles, en particular de metales, plásticos, vidrio o madera.

Además se conoce la EP 136 6132 A1. Se han descrito adhesivos de poliuretano de dos componentes que contienen distintas resinas disueltas en los componentes de polioliol. Se adhieren preferiblemente los materiales de madera. Existen otros sustratos como el cristal, metal o el plástico. No se menciona la selección de resinas ni tampoco las condiciones de adherencia.

La WO 02/066572 informa sobre adhesivos de poliuretano de dos componentes para madera. El adhesivo consta de dos componentes, donde el componente de polioliol debe contener al menos un 1 hasta 7,5% en peso de un diol con un número de hidroxilos de 400 hasta 2000.

La adherencia de sustratos de metal o de plástico requiere en general un pretratamiento del sustrato. Por ejemplo, estos se deben tratar con un método especial, como el tratamiento por efecto corona, por plasma o por aplicar una llama, o bien se realiza un pretratamiento químico. A continuación, normalmente se realiza la aplicación de un "primer" o imprimación que contiene disolvente. Este método de trabajo requiere un gasto técnico considerable. El empleo de disolventes es significativo desde el punto de vista ecológico.

De este estado de la técnica se deduce el cometido de fabricar una sustancia adhesiva que permita una adherencia sencilla de superficies metálicas o plásticas, de manera se pueda prescindir de la aplicación de imprimaciones reactivas o que contengan disolvente. Además se debe lograr una adherencia mejorada que incluso en unas condiciones de reticulación húmedas se endurezca y en el caso de una carga prolongada en unas condiciones húmedas no falle.

El objetivo de la invención es también un método para la adherencia de sustratos metálicos o de plástico, donde al sustrato una vez libre de las impurezas adherentes se aplica directamente al menos un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, sin aplicar primero una imprimación, y los sustratos juntos se endurecen. El adhesivo de poliuretano de 2 componentes contiene un componente de polioliol A en un porcentaje del 1 al 95% en peso respecto a los componentes de al menos un polioliol oleoquímico, un 1 hasta un 10% en peso de al menos un polioliol de tres, cuatro o cinco funciones con un peso molecular de 90 hasta 750 g/mol, un 2,5 hasta un 60% en peso de al menos una resina de aldehído, cetona y/o cetona/aldehído con un peso molecular de 250 hasta 25000 g/mol, así como un 0 hasta un 70% en peso de otras sustancias auxiliares, donde el componente A está libre de dioles moleculares con un peso molecular inferior a 300 g/mol y el componente B contiene al menos un poliisocianato, de manera que el cociente NCO/OH de los componentes de isocianato respecto a los componentes de polioliol equivale a 1,0 hasta 2,0:1.

Como sustratos son adecuados múltiples sustratos de metal o de plástico, Ejemplos de dichos materiales son el acero, acero fino, cobre, latón, aluminio, aluminio eloxiado, aleaciones de aluminio, ABS, resinas epoxídicas, poliestireno, poliamida, polimetilmetacrilato (PMMA), poliésteres, policarbonato, PVC. Estos pueden ser sustratos rígidos o láminas flexibles.

El componente del polioliol A consta de una mezcla de dioles y polioliol y de polioliol de cadena corta tri-, tetra o pentafuncionales.

Por "polioliol oleoquímicos" se entiende polioliol a base de aceites y grasas naturales, por ejemplo, los productos de

reacción de sustancias grasas epoxidadas con alcoholes mono-, di- o polifuncionales, o bien ésteres de glicerina de ácidos grasos de cadena larga, que al menos parcialmente son sustituidos por grupos hidroxilo.

5 Ejemplos de dichos compuestos son los productos con apertura del anillo de los triglicéridos epoxidados, es decir ésteres de glicerina de ácido graso epoxidado, en los cuales la apertura del anillo se ha configurado a base de uniones de ésteres. Para la fabricación de los productos con apertura del anillo se puede partir de una multitud de triglicéridos epoxidados de origen vegetal o animal. Así, por ejemplo, son adecuados los triglicéridos epoxidados, que presentan de un 2 hasta un 10% de oxígeno epóxico. Este tipo de productos se fabrica por epoxidación de los dobles enlaces de una serie de grasas y aceites, en particular los triglicéridos epoxidados.

10 Como alcoholes para la apertura del anillo de los triglicéridos epoxidados se pueden emplear metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-etilhexanol, alcoholes grasos con 6 hasta 22 átomos de C, ciclohexanol, alcohol bencílico, 1,2-etanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, trimetiloletano, pentaeritritol sorbitol así como compuestos hidroxilados que contienen grupos etéreos como los alquiloglicoles o los glicoles oligoméricos así como las glicerinas oligoméricas.

15 A la reacción de apertura del anillo de los ésteres de ácidos grasos epoxidados o de los triglicéridos con un alcohol puede seguir, si se diera el caso, una esterificación con ella misma o con otros triglicéridos añadidos posteriormente. Dichos polioles oleoquímicos se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE-A1 41 28 649.

20 Otro grupo de polioles oleoquímicos son los productos de esterificación y de apertura del anillo de los ésteres de ácidos grasos epoxidados de alcoholes de cadena corta, es decir de ésteres de butilo, propilo, etilo, metilo de ácidos grasos epoxidados. Aquí se prefieren los productos de esterificación o de apertura del anillo con alcoholes de una funcionalidad de 2 hasta 4, en particular los productos de reacción con el etilenglicol, propilenglicol, etilenglicoles oligoméricos, propilenglicoles oligoméricos, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol. La fabricación de este tipo de productos se puede llevar a cabo según métodos de epoxidación o de apertura del anillo, ya conocidos, de manera que la esterificación se pueda llevar a cabo durante o después de la etapa de apertura del anillo al separar el alcohol de la reacción.

25 Asimismo entre los polioles oleoquímicos se encuentran los productos de reacción de los alcoholes grasos epoxidados con los alcoholes C2-C8 de funcionalidad 1 hasta 10, en particular 2 hasta 4.

30 En el ámbito de la invención es posible también el uso de polioles oleoquímicos, que sean accesibles a través de la esterificación de los alcoholes di- o polifuncionales, como por ejemplo al producto de adición del óxido de etileno o del óxido de propileno a la glicerina con triglicéridos.

35 Estos polioles oleoquímicos pueden presentar índices de hidroxilo de 50 hasta 400, preferiblemente de 100 hasta 300.

40 Se prefiere especialmente el uso de aceite de ricino y de dioles diméricos así como de aquellos polioles de poliéster, que se fabriquen mediante la apertura de anillo completa de los triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contenga ácidos grasos, al menos parcialmente insaturada desde el punto de vista olefínico, con uno o varios alcoholes con 1 hasta 12 átomos de C y la esterificación parcial posterior de los derivados de los triglicéridos a polioles de ester de alquilo con 1 hasta 12 átomos de C en el radical alquilo.

45 Además el adhesivo que se emplea conforme a la invención debe contener al menos un poliol tri- tetra- o pentavalente. Respecto a la cantidad puede verse influida la densidad de reticulación del adhesivo. Son adecuados los polioles de bajo peso molecular o sus mezclas como polioles tri- y multifuncionales. El peso molecular debe situarse entre 90 y 750 g/mol. Se prefieren especialmente los polioles con 3, 4 ó 5 grupos OH como la glicerina, trietanolamina, pentaeritritol, etilendiamina propoxilada o etoxilada, trimetilolpropano, trimetiloletano, alcohol neopentílico o bien los productos de adición del óxido de etileno o propileno a la glicerina o al trimetilolpropano.

50 Adicionalmente a estos polioles tri- y multifuncionales de bajo peso molecular se pueden emplear también los polioles de elevado peso molecular conocidos en la fabricación de PU, en una cantidad de 0 hasta 70, en particular 0,5 hasta 50% en peso, respecto a los componentes del poliol. Como polioles de alto peso molecular son especialmente adecuados los compuestos líquidos de polihidroxilo, en particular con dos o tres grupos hidroxilo. Ejemplos de ello son los polialquilenglicoles di- y/o trifuncionales de un segmento de peso molecular superior a 750 hasta 6000 g/mol, preferiblemente del orden de 1000 hasta 3000 g/mol, en particular los polipropilenglicoles. Se pueden emplear también copolímeros de bloque y/o estadísticos del óxido de etileno y del óxido de propileno. Otro grupo de polioles de poliéster que se emplea preferiblemente son los politetrametilenglicoles, que se fabrican por ejemplo a través de la polimerización ácida del tetrahidrofurano. En este caso el margen del peso molecular de los politetrametilenglicoles se sitúa entre 300 y 6000 g/mol, preferiblemente entre 500 y 4000 g/mol.

60 Además como polioles de elevado peso molecular son adecuados los poliésteres líquidos, que se pueden fabricar

por condensación de los ácidos di- o tricarbónicos, como por ejemplo el ácido adipínico, ácido sebácico y ácido glutárico, con dioles o trioles de bajo peso molecular, como por ejemplo, el etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

5 Otro grupo de dichos polioles son los poliésteres a base de  $\epsilon$ -caprolactona, llamados también "policaprolactonas", así como los polioles de policarbonato. Estos deben presentar un margen de peso molecular de 300 hasta 6000 g/mol, preferiblemente del orden de 500 a 3000 g/mol (peso molecular que se obtiene como por GPC).

10 Para mantener una mayor estabilidad en unas condiciones húmedas, el adhesivo adecuado conforme a la invención no debe contener ningún diol de bajo peso molecular, por ejemplo, con un peso molecular inferior a 300 g/mol. Estos influyen de forma desfavorable en la estabilidad del agua de la adherencia.

15 La cantidad de polioles oleoquímicos debe ser del 1 hasta el 95% en peso, en particular del 20 al 95% en peso. La cantidad de polioles altamente funcionales debe ser del 1 al 10% en peso, en particular del 2 al 7,5% en peso, respecto al componente A del polioliol.

20 El componente A del polioliol puede contener además una resina. Se trata de productos orgánicos líquidos hasta sólidos, y lo característico es una distribución más o menos amplia de la masa molar relativa. La mayoría presentan una estructura amorfa. Es preferible que las resinas formen soluciones homogéneas a 20°C en el componente del polioliol, es decir, soluciones sin burbujas. Se pueden emplear las conocidas resinas tanto de origen natural como sintético. Las resinas naturales pueden ser tanto de origen vegetal como animal. Ejemplos de ello son la goma laca y las resinas de colofonia, como la resina de talol, la resina de bálsamo y la resina de raíces. No solo las resinas naturales, sino también sus derivados son adecuados como resinas dimerizadas, hidratadas, esterificadas o neutralizadas. Las resinas sintéticas se obtienen en general por polimerización o bien policondensación. Ejemplos de ello son las resinas hidrocarbonadas, de terpeno, de cumarona/indeno, de furano, las resinas alquídicas, de aldehído, de cetona, de cetona/aldehído, de fenol, de éster de glicerina, de poliéster, de epóxido, de urea, de melamina, de poliamida y de isocianato.

30 En particular los adhesivos de poliuretano de 2 componentes adecuados conforme a la invención deben contener resinas, que presenten porcentajes apolares así como grupos polares, en particular grupos reactivos. Las resinas especialmente adecuadas son las resinas de aldehído o cetona y de cetona/aldehído. Estas deben encontrarse en el adhesivo conforme a la invención en una proporción mínima. Al elegir la resina se consigue una mejor adherencia a las superficies polares o apolares del sustrato. Mediante los grupos reactivos, en particular los grupos OH, es posible una unión sólida en la matriz polimérica durante el proceso de reticulación. De esta forma mejora la cohesión. La cantidad de resina puede oscilar entre un 2,5% y un 60% en peso respecto al componente A, en particular entre un 5 y un 40% en peso.

40 Como componente B) se emplean los poliisocianatos. Estos se almacenan por separado de los componentes de los polioles y se mezclan justo inmediatamente antes de la adherencia con el componente de polioliol A).

45 Los poliisocianatos son multifuncionales. Contienen preferiblemente los isocianatos multifuncionales adecuados en una media de 2 hasta un máximo de 5, preferiblemente hasta 4 y en particular 2 ó 3 grupos NCO. Se trata por ejemplo de isocianatos alifáticos como el hexano-1,6-diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de ácido graso dimérico; isocianatos cicloalifáticos como el MDI ( $H_{12}$ MDI) hidratado, diisocianato de xilileno (XDI), m- y p-tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (IPDI); isocianatos aromáticos como el diisocianato de toluileno (TDI) y sus isómeros, 2,4'- o bien 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,3- o bien 1,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato.

50 Los isocianatos aromáticos se emplean preferiblemente como di- o poliisocianatos, por ejemplo, el diisocianato de difenilo, tanto en forma de isómeros puros como de una mezcla de isómeros de los isómeros 2,4'-/4,4' o bien incluso el diisocianato de difenilmetano licuado con carbodiimida (MDI), el llamado "Roh-MDI". Además se pueden emplear productos de reacción oligoméricos de bajo peso molecular del MDI o bien del diisocianato de toluileno (TDI) con dioles de bajo peso molecular, como por ejemplo el etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o trietilenglicol. Se prefieren los isocianatos aromáticos con una funcionalidad de 2 hasta 4.

55 La relación o el cociente de los grupos NCO contenidos en los componentes de isocianato respecto a los grupos OH contenidos en los componentes de polioliol es del orden de 1,0:1 hasta 2,0:1, donde es conveniente un ligero exceso de grupos NCO en cuanto a una humedad del sustrato. En particular la relación se sitúa entre 1,03:1 hasta 1,8:1.

60 Los adhesivos de poliuretano de dos componentes empleados conforme a la invención pueden contener además sustancias auxiliares, que se mezclan total o parcialmente con los componentes del polioliol. Se trata de sustancias que generalmente se añaden para modificar las propiedades de los componentes esenciales en la dirección deseada, por ejemplo, la capacidad transformadora, la capacidad de almacenamiento, las propiedades de uso, en función de su futura aplicación. Ejemplos de ello son los materiales de relleno finamente divididos, los mejorantes de

fluidez, purgadores de aire, medios tixotrópicos, catalizadores, medios antioxidantes, estabilizadores ante rayos UV, colorantes, disolventes y reticulantes.

5 Como materiales de relleno y/o pigmentos son adecuados frente a los isocianatos los compuestos inorgánicos no reactivos, como la creta, la creta revestida, la harina de cal, el carbonato de calcio-magnesio, el óxido e hidróxido de aluminio, el ácido silícico precipitado, el dióxido de titanio, sulfato de bario, zeolita, bentonita, vidrio, bolas huecas, minerales molidos, siempre que estos se presenten como polvo, es decir con un tamaño de grano entre 1 y 200  $\mu\text{m}$ , en particular entre 3 y 50  $\mu\text{m}$ . Dichos materiales de relleno se encuentran dispersados en el adhesivo de poliuretano de 2 componentes tras la mezcla.

10 Además los adhesivos pueden contener mejorantes de fluidez, agentes aglomerantes, plastificantes y/o estabilizadores o medios fotoprotectores. Preferiblemente no contienen disolventes.

15 Los adhesivos de poliuretano de 2 componentes que se emplean conforme a la invención pueden reaccionar a temperatura ambiente directamente unos con otros. Para acelerar la reacción, incluso a bajas temperaturas, pueden contener también catalizadores. Se trata pues de compuestos orgánicos metálicos conocidos como sales de estaño (II) de los ácidos orgánicos, como acetato, etilhexoato y dietilhexoato de estaño (II), bases fuertes como los hidróxidos, alcoholatos y fenolatos de los metales alcalinos, mercaptido de di-n-octil-estaño, maleato-, diacetato-, dilaurato-, dicloruro-, -bisdodecil-mercaptido de dibutilestaño, o bien ditiocarbaminato de plomo-fenil-etílico.

20 Adicionalmente son también adecuadas las aminas terciarias alifáticas o cicloalifáticas, en particular aquellas que además llevan grupos reactivos contra los isocianatos. Ejemplos de dichas amina son la dialquiletanolamina con radicales alquilo C1 hasta C3, la trialcanolamina con grupos alcano C1 hasta C6, triciclohexanolamina, dietanoalquilamina con radicales alquilo C1 hasta C6, dietanolfenilamina, diazabiciclo-octano (DAbco), trietilamina, dimetilbenzilamina, éter bis-dimetilaminoetilico, tetrametilguanidina, bis-dimetilaminometil-fenol, éter 2,2'-dimorfolinodietílico, éter bis(2-dimetilaminoetilico), N,N-dimetilpiperazina, N,N,N,N-tetrametilalcano-1,3-diamina con radicales alcano C3 hasta C6.

25 Los catalizadores pueden encontrarse en cantidades entre el 0,01 y el 3% en peso, en particular entre el 0,1 y el 2% en peso. En total las sustancias auxiliares pueden corresponder al intervalo del 0 al 70% en peso respecto al componente A, preferiblemente del 0,5 al 50% en peso.

35 Para la fabricación del adhesivo de poliuretano de 2 componentes que se emplea conforme a la invención se fabrica inicialmente el componente de polioli. Para ello inicialmente se prepara una solución de la resina en uno o en todos los polioles, de manera que si fuera preciso se calienta la mezcla agitando hasta 100°C. A continuación se mezclan las sustancias auxiliares. Las sustancias auxiliares se pueden añadir total o parcialmente a los componentes de isocianato, mientras que estos no reaccionen con los isocianatos. Estos dos componentes habitualmente se almacenan por separado hasta su utilización. Ambos componentes se mezclan de la forma ya conocida y la mezcla se aplica sobre los sustratos que se van a unir.

40 Según el método conforme a la invención se limpia la superficie de los sustratos antes de la unión y en caso de necesidad se puede raspar o lijar la superficie. Por ejemplo esto se puede hacer mediante el purgado, lavado o eliminación de impurezas. Un tratamiento previo, por ejemplo un tratamiento con efecto corona, tratando la superficie con disolventes que contienen halógenos o bien aplicando una imprimación al sustrato, no es necesario. Por imprimación se entiende aquí un medio de revestimiento acuoso, que contiene disolvente, líquido o de fase gas, que se encuentra entre la superficie del sustrato y la capa adhesiva siguiente y que se aplica para mejorar la adherencia o como capa protectora de la corrosión.

45 Sobre el sustrato purificado se aplicará el adhesivo adecuado conforme a la invención. El grosor de la capa debe oscilar entre 0,1 y 1 mm, en particular entre 0,2 y 0,4 mm. El adhesivo puede aplicarse sobre una superficie del sustrato, pero también es posible que ambas superficies del sustrato se recubran del adhesivo.

50 En el modo de trabajo conforme a la invención se mezclan los adhesivos de poliuretano de dos componentes adecuados en una proporción de mezcla ya prevista. Luego se aplican sobre los sustratos adecuados, en particular un sustrato metálico o un sustrato de plástico. Para ello la temperatura de los sustratos debe situarse entre 15 y 70°C, en particular entre 20 y 35°C.

55 El adhesivo recién mezclado debe ser ligeramente líquido hasta pastoso a la temperatura de aplicación y también tixotropo. El adhesivo puede aplicarse con un método de proceder conocido, por ejemplo, mediante pincelado, pulverizado, apisonado o con rodillos.

60 Luego ambos sustratos se unen. En caso de necesidad se aprietan ligeramente para mantenerse fijos de manera que no quede aire entre los sustratos y el contacto sea totalmente plano. Mientras el adhesivo no se haya endurecido es conveniente fijar los sustratos uno contra el otro.

## ES 2 373 417 T3

5 Luego los sustratos adheridos se pueden endurecer. El endurecimiento se debe realizar en general a temperaturas entre 15 y 60°C, en particular hasta 30°C. A una temperatura elevada se observa un endurecimiento claramente más rápido. Sin embargo es suficiente si se trabaja a temperaturas inferiores. Es preferible que exista al menos un catalizador en el adhesivo de poliuretano de 2 componentes.

10 La reticulación termina a los 30 minutos o bien puede durar hasta 24 horas en función de la concentración del catalizador. Luego se puede depositar una carga sobre el lugar adherido. En un modo de proceder preferido es conveniente dejar endurecer el adhesivo a temperatura ambiente. Tras el reticulado la unión se lleva a una temperatura, es decir se somete a un envejecimiento térmico entre 30 y 80°C, Aumenta así la consistencia de la unión. Hay que tener en cuenta que a una temperatura elevada el sustrato, por ejemplo un sustrato de plástico, no se daña. La duración debe ser de 5 a 200 horas.

15 Otra ventaja del método adecuado conforme a la invención reside en que este adhesivo incluso en unas condiciones ambientales húmedas se endurece sin formar burbujas, sin espumarse. Una carga del sustrato en el momento de la unión, por lluvia o por humedad ambiental no da lugar a que se forme espuma en la unión. Por lo tanto también es posible una buena adherencia en el caso de unas condiciones de uso difíciles.

20 Mediante el empleo de adhesivos de PU adecuados conforme a la invención para la unión de sustratos metálicos o de plástico sin más tratamiento previo se pueden crear o fabricar uniones que tras una carga por humedad del aire presenten una resistencia de corte y tracción superior a 10 MPa sobre sustratos metálicos. EN el caso de sustratos de plástico la resistencia es superior a 4 MPa.

25 El adhesivo que se emplea conforme a la invención es especialmente adecuado para unir piezas o estructuras de la construcción, que en su uso habitual se cargan por la humedad. En particular se pueden unir sustratos rígidos pero también sustratos flexibles a sustratos rígidos. En el caso de una unión realizada conforme a la invención se ha de tener en cuenta que incluso después de una carga frente a una humedad ambiental elevada o bien en caso de carga por agua que fluye no se percibe ningún debilitamiento importante de la unión. Por ejemplo, se puede constatar que tras una prueba reiterada de cambio climático, es decir una carga debida a una elevada humedad ambiental y a una elevada temperatura no se observa una disminución de la consistencia de la unión.

La invención se aclara ahora con ayuda de unos ejemplos.

Ejemplo	1 (Comparación)	2 (Comparación)	3	4
Aceite de ricino	42,5	32,3	32,5	32,5
Polieterpoliol trifuncional (M <sub>n</sub> 450)	8,0	8,0	8,0	8,0
Tamiz molecular	4,3	4,3	4,3	4,3
Material de relleno (CaCO <sub>3</sub> )	42,9	42,9	42,9	42,9
Aerosil	2,3	2,3	2,3	2,3
Resina de bálsamo (Abietiol E)	0	10	0	0
Resina de acetofenona-formaldehído, hidratada	0	0	10	0
Resina de ciclohexanona-formaldehído	0	0	0	10
MDI bruto	26	18,3	30	27

35 A partir de los polioles, la resina y el pigmento se fabrica una mezcla agitando intensamente. A esta mezcla se añade el isocianato como endurecedor justo antes de la unión. El adhesivo de 2 componentes se emplea justo en la adherencia. Son adecuadas muestras de referencia antes de la unión con isopropanol. Luego se aplica el adhesivo en una capa delgada y se pega un segundo sustrato que sobresale y se fija con pinzas. El endurecimiento tiene lugar durante 7 días a temperatura ambiente (aprox. 25°C).

Luego se miden las muestras y se someten en paralelo a una prueba de cambio climático y se vuelven a medir.

45

## ES 2 373 417 T3

Resistencias al corte y tracción en MPA

Ciclos prueba cambio climático	0	20	0	20	0	20	0	20
	V1		V2		V3		V4	
Aluminio /Al	13,3	6,8	11,1	7,3	15,9	16,0	16,9	17,0
Acero /Ac	13,0	5,9	14,6	6,6	13,8	13,6	15,8	15,7
V2A/V2A	9,0	4,1	7,8	4,0	12,0	12,2	12,8	12,6
ABS/ABS	3,9	2,0	3,8	3,0	4,6	5,0	5,1	5,6
PC	6,6	4,8	3,3	3,0	7,7	7,7	7,9	8,0
PMMA	3,7	1,5	3,6	1,5	4,1	4,5	5,5	5,8
Epóxido	13,0	10,1	11,8	9,1	15,4	15,7	16,7	16,8

- 5 Resistencia al corte y a la tracción: DIN 53283, EN 1465  
 Prueba de cambio climático: 20 ciclos de 12h respectivamente entre -40°C (0% h.r.) y 80°C (100% h.r.)
- Los ensayos conforme a la invención demuestran que no tiene lugar ninguna pérdida de resistencia en las condiciones del cambio climático.
- 10 Otra muestra se coloca en un recipiente de aluminio. Esta se recubre con agua y se reticula a temperatura ambiente.
- La superficie así como una zona de corte no presentan signos de formación de espuma.
- 15 Un adhesivo conforme al ensayo 3 se aplica uniendo dos sustratos de aluminio y se endurece en agua
- Un adhesivo conforme al ensayo 4 se aplica uniendo dos sustratos ABS y se endurece directamente en una cámara de cambio climático.
- 20 Ambas pruebas demuestran una adherencia sorprendente.

## REIVINDICACIONES

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60
1. Método para unir sustratos metálicos o de plástico, donde
    - el sustrato se ha liberado de impurezas adheridas
    - se aplica directamente a al menos un sustrato un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, sin aplicar una imprimación,
    - y se unen los sustratos y la unión se endurece de manera que el adhesivo de poliuretano de dos componentes consta de un componente de polioliol A, que contiene
      - 1 hasta 95% en peso de al menos un polioliol oleoquímico
      - 1 hasta 10% en peso de al menos otro polioliol tri, polifuncional con una masa molar de 90 hasta 750 g/mol,
      - 2,5 hasta 60% en peso, de al menos una resina de aldehído, cetona y/o cetona-aldehído con un peso molecular de 250 hasta 25000 g/mol, respecto respectivamente al componente A, el cual está libre de dioles de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 300 g/mol, así como
    - al menos un poliisocianato,
    - donde la relación NCO/OH del componente de isocianato respecto al componente de polioliol es de 1,0 hasta 2,0:1
  2. Método conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza porque el sustrato consta de metales o aleaciones.
  3. Método conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza porque el sustrato de los plásticos se elige de PVC, policarbonato, poliestireno, ABS, PMMA, resinas epoxídicas, poliamidas, poliuretanos, poliésteres y mezclas de estos plásticos.
  4. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se caracteriza porque el endurecimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 15 y 60°C, en particular hasta 30°C.
  5. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, que se caracteriza porque el endurecimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 15 y 60°C, en particular hasta 30°C.
  6. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se caracteriza porque el endurecimiento se lleva a cabo en unas condiciones ambientales acuosas o de humedad.
  7. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que se caracteriza porque el adhesivo de poliuretano de dos componentes se aplica en una cantidad de 20 hasta 500 g/m<sup>2</sup>.
  8. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que se caracteriza porque el adhesivo de poliuretano de dos componentes contiene un 2,5 hasta un 60% en peso de una resina de cetona-formaldehído.
  9. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se caracteriza porque el endurecimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 15 y 60°C, en particular hasta 30°C.
  10. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que se caracteriza porque el adhesivo de poliuretano de dos componentes como sustancia auxiliar contiene al menos un pigmento o material de relleno en forma de polvo.
  11. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que se caracteriza porque se emplean poliisocianatos aromáticos y sus mezclas con una funcionalidad entre 2,0 y 2,8 como componente B.
  12. Utilización de un adhesivo de poliuretano de dos componentes en forma fluida que consta de un componente de polioliol A, que contiene
    - 1 hasta 95% en peso respecto al componente de polioliol de al menos un polioliol oleoquímico
    - 1 hasta 10% en peso de al menos un polioliol tri, tetra o pentafuncional con un peso molecular de 90 hasta 750 g/mol.
    - 2,5 hasta 60% en peso de una resina de aldehído, cetona o cetona/aldehído con un peso molecular de 250 hasta 25000 g/mol, así como
    - 0 hasta 70% en peso de otras sustancias auxiliares, que está libre de dioles de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 300 g/mol, y un componente B de al menos un poliisocianato, donde el cociente NCO/OH del componente B respecto al componente A se sitúa en el intervalo de 1,0:1 hasta 2,0:1 para la unión sin imprimación de sustratos metálicos y/o de plástico.



13. Utilización conforme a la reivindicación 12 para la unión o adherencia en unas condiciones ambientales acuosas o bien húmedas.
- 5 14. Utilización conforme a la reivindicación 12 ó 13 para la unión de sustratos de plástico que se eligen del grupo compuesto por policarbonatos, cloruro de polivinilo, poliestireno, ABS, PMMA, poliamida, poliésteres o poliuretanos, en particular de sustratos que no se encuentran en forma de láminas.
- 10 15. Utilización conforme a la reivindicación 12 ó 13 para la unión de sustratos a base de metales y aleaciones metálicas.