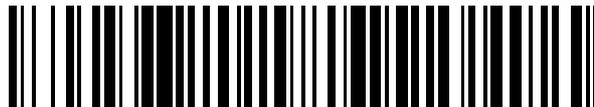


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 040**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2010 E 10733871 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2389398**

54 Título: **Adhesivo de poliuretano de dos partes sin imprimación**

30 Prioridad:

15.01.2010 US 687988
26.01.2009 US 205982 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2014

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY, LLC (100.0%)**
A Delaware Corporation 5200 Blazer Parkway
Dublin, OH 43017, US

72 Inventor/es:

BARKER, MICHAEL, JAMES;
ALABAKOVSKA, LUBICA y
LU, JUNXIAN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 522 040 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 poliuretano de dos partes sin imprimación

5 Campo de la invención

La invención se refiere a adhesivos de poliuretano de dos partes que proporcionan resistencia final en condiciones de temperatura de post-horneado relativamente baja. El adhesivo comprende un prepolímero que tiene un surfactante no iónico reactivo y un isocianato modificado con alofanato y un agente curante que tiene menos de un 5 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200. La invención se relaciona además con procesos para adherir sustratos con la composición adhesiva.

Técnica relacionada

15 Los adhesivos que tienen una solidificación inicial para adherir sustratos y permitir el movimiento de los sustratos unidos en una operación de post-horneado secundaria facilitan la fabricación de partes y materiales ensamblados. Los adhesivos que aceleran la solidificación inicial permitirán una producción más eficiente de partes.

20 Por ejemplo, en el mercado del transporte es práctica común acelerar la solidificación inicial de una línea de unión adhesiva aplicando calor directo en un elemento de unión, típicamente de 82 °C a 315 °C, hasta alcanzar una fuerza mínima para mover la parte, a la que con frecuencia se hace referencia como fuerza verde. Se alcanza entonces la fuerza adhesiva final después de una operación de post-horneado secundaria, generalmente a elevadas temperaturas, como las proporcionadas por un horno con imprimación de pintura o de electrocapa de 149 °C a 204 °C.

25 Existen dos desafíos en la industria del transporte, así como en otras industrias, que conllevan la fabricación de materiales que tienen partes unidas, que pueden afectar al rendimiento del adhesivo usado en las operaciones de unión. Primero está el deseo de minimizar la inversión de capital necesaria para fabricar un elemento de unión mediante la eliminación de calor, y, en segundo lugar, está el deseo de reducir el coste fijo disminuyendo la temperatura de los hornos de post-horneado. Con la tecnología de adhesivos convencional, después de un curado a temperatura ambiente con un post-horneado a temperatura reducida, tal como a una temperatura en el rango de 82 °C a 104 °C, el adhesivo se solidificará y proporcionará fuerza de unión y un patrón de fallo de desgarro de fibras aceptable a temperatura ambiente, pero la unión puede fallar en el modo de fallo adhesivo indeseable durante las pruebas de resistencia a elevada temperatura o el uso en servicio. Dicho fallo de unión puede ser eliminado o reducido lijando y/o imprimando el sustrato, requiriendo ambas cosas capital. Además, se han mencionado en la técnica adhesivos de poliuretano de dos partes sin imprimación, es decir, sin preparación de superficie; sin embargo, la combinación de los materiales que constituyen estos adhesivos sin imprimación conlleva polimerizaciones que requieren el curado de elementos a alta temperatura, seguido de un post-horneado a alta temperatura para obtener la adhesión requerida.

40 EP 1.970.394 trata de un adhesivo que comprende un poliisocianato modificado con alofanato y un agente curante que consiste en polipropilenglicol (PPG) 1000 y dipropilenglicol (DPG). En la reacción de alofanación, el poliisocianato reacciona con un alcohol del que no se conoce ningún valor de HLB.

45 US 4.743.672 describe un adhesivo de dos componentes basado en un prepolímero de isocianato y un agente curante que comprende un óxido de propileno (PO) rematado con óxido de etileno (EO) uretanizado triol (PM 3.500) mezclado con un PO rematado con EO tetraol (PM 450).

50 Todas las partes y porcentajes que se indican en el presente documento están sobre una base de peso a peso, a menos que se especifique algo diferente.

Sumario de la invención

55 La invención se refiere a un adhesivo de poliuretano que comprende un prepolímero y un agente curante. El prepolímero comprende un surfactante no iónico reactivo y un isocianato modificado con alofanato. El agente curante comprende un poliol de alto peso molecular modificado con uretano, un compuesto reticulante modificado con uretano y un compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular no modificado con uretano. El agente curante tiene menos de un 5 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200. Los adhesivos de poliuretano que consisten esencialmente, o que consisten, en el prepolímero y el agente curante están dentro del alcance de la invención. Además, el prepolímero y/o el agente curante pueden consistir esencialmente, o consistir, en los componentes discutidos en el presente documento. Se alcanza con estos adhesivos un patrón deseable de fallo de desgarro de fibras a elevada temperatura tras un curado a temperatura ambiente y una temperatura de post-horneado sumamente reducida.

65 La invención se relaciona además con procesos para adherir sustratos con condiciones de post-horneado relativamente bajas, por ejemplo a temperaturas de 19 °C a 130 °C, que comprenden las etapas de aportación de al

menos un primer sustrato y un segundo sustrato y aplicación del adhesivo de poliuretano de dos partes a una superficie de al menos uno del primer sustrato y/o el segundo sustrato, y unión luego del primer y segundo sustratos entre sí. En las realizaciones de la invención, se deja que el adhesivo se cure total o parcialmente a temperatura ambiente, y se pueden calentar después los sustratos que incluyen el adhesivo en condiciones de post-horneado relativamente bajas para obtener resistencia final.

Descripción detallada de la invención

El adhesivo de poliuretano es generalmente un adhesivo de dos partes que comprende el prepolímero, el lado A, y el agente curante, el lado B. El prepolímero comprende un surfactante no iónico reactivo y un isocianato modificado con alofanato, y el agente curante comprende un poliol de alto peso molecular modificado con uretano, un compuesto reticulante modificado con uretano y un compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular no modificado con uretano. El nivel de modificación con uretano del poliol de alto peso molecular modificado con uretano o del compuesto reticulante modificado con uretano puede ser en cada caso de un 1 por ciento en equivalentes a un 49 por ciento en equivalentes, preferiblemente de un 2,6 por ciento en equivalentes a un 49 por ciento en equivalentes, incluyendo de un 8 por ciento en equivalentes a un 16 por ciento en equivalentes. En una realización de la invención, la composición adhesiva comprende de un 44 % a un 53 % del prepolímero (el lado A) y de un 47 % a un 56 % del agente curante (el lado B), de tal forma que el índice de isocianato a hidroxilo, es decir, el índice de isocianato, es del 90 % al 150 %, preferiblemente del 90 % al 120 % y típicamente del 95 % al 112 %.

En una realización, el lado A comprende el surfactante no iónico reactivo, el isocianato modificado con alofanato, polioles, isocianatos poliméricos y cargas. Por ejemplo, el lado A puede comprender una combinación de poliol, surfactante no iónico reactivo, metilendifenilisocianato ("MDI") modificado con alofanato, metilendifenilisocianato polimérico ("PMDI") y cargas. Los polioles y el surfactante reaccionan con el isocianato modificado con alofanato para formar oligómeros acabados en isocianato prepoliméricos. El rango de isocianato modificado de ese modo puede variar de un 1 por ciento en equivalentes a un 25 por ciento en equivalentes. Típicamente, este componente es rico en isocianato no modificado; el contenido en isocianato combinado es tal que la cantidad de NCO varía del 10 % al 20 %.

El lado B, o curante, puede comprender una combinación de polioles de alto y bajo peso molecular, tales como los que tienen una funcionalidad media que varía entre 2 y 4. En la formulación adhesiva, los polioles, a excepción del poliol de menor peso molecular del lado B que funciona como compuesto prolongador de cadena, están sometidos a una prerreacción con metilendifenilisocianato polimérico para aumentar el peso molecular relativo, formando un oligómero acabado en hidroxilo. El nivel de modificación con uretano de estos polioles puede ser de un 1 por ciento en equivalentes a un 49 por ciento en equivalentes, preferiblemente de un 2,6 por ciento en equivalentes a un 49 por ciento en equivalentes, tal como de un 8 por ciento en equivalentes a un 16 por ciento en equivalentes. Una vez completada esta reacción, se añade el poliol de menor peso molecular (compuesto prolongador de cadena) junto con las cargas y amina para obtener resistencia al combamiento.

Como surfactantes útiles en la invención, se incluyen los que tienen una estructura anfipática, es decir, grupos de moléculas con tendencias de solubilidad opuestas; adsorción en las interfaces, es decir, que la concentración de un soluto surfactante en la interfaz de una fase es mayor que su concentración en la totalidad; orientación en las interfaces, es decir, que las moléculas de surfactante forman monocapas orientadas en las interfaces de las fases, y formación de micelas, es decir, que los surfactantes forman agregados de moléculas cuando la concentración del soluto surfactante en la masa de la solución supera un valor limitante. Los surfactantes deben tener propiedades funcionales, tales como propiedades limpiadoras, espumantes, humectantes, emulsionantes, solubilizantes y dispersantes y similares y sus combinaciones.

Los surfactantes reactivos no iónicos pueden comprender una cadena de polímero hidrofílico con una cadena de polímero hidrofóbico con grupos terminales reactivos con isocianato, tales como hidroxilo, amina o ácido carboxílico. En una realización de la invención, el surfactante no iónico puede comprender alcoxilatos de alcohol, tales como etoxilatos de alcohol, propoxilatos de alcohol y sus combinaciones, así como alcoholes propoxilados y etoxilados. En una realización de la invención, se establece la estructura anfipática del alcoxilato de alcohol combinando una cadena de moléculas de óxido de propileno como sección hidrofóbica con una cadena de moléculas de óxido de etileno como sección hidrofílica. El peso molecular de la cadena hidrofóbica puede variar de 800 a 18.000, preferiblemente de 2.000 a 4.000. El peso molecular de la cadena hidrofílica puede variar de 800 a 18.000, preferiblemente de 2.000 a 4.000. El surfactante no iónico puede tener un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo ("HLB") de 1 a 18, preferiblemente de 7 a 16. El prepolímero adhesivo puede comprender de un 0,5 % a un 50 % de surfactante no iónico reactivo, preferiblemente de un 5 % a un 15 %. Como ejemplos de surfactante no iónico que puede ser utilizado en la invención, se incluyen los surfactantes copoliméricos de bloques PLURONIC® de BASF, Florham Park, New Jersey, EE.UU., tales como el PLURONIC® P105. El surfactante no iónico reactivo es típicamente utilizado en el componente prepolimérico de la invención; sin embargo, el uso en el lado B o el uso en el lado A y el lado B simultáneamente está dentro del alcance de la invención.

Otros surfactantes útiles en la invención incluyen los seleccionados del grupo que consiste en etoxilatos de alquifeno, ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de glicerol, ésteres de polioxietileno, ésteres de anhidrosorbitol,

ésteres de anhidrosorbitol etoxilados, grasas naturales etoxiladas, aceites, ceras, ésteres de glicol de ácidos grasos, amidas carboxílicas, condensados de dietanolamina, condensados de monoalcanolaminas, amidas de ácidos grasos polioxi-etilenadas, copolímeros de bloques de óxido de polialquileño y surfactantes no iónicos de poli(oxietileno-co-oxipropileno) y similares. Se pueden usar combinaciones de estos surfactantes.

5 Como polioles que pueden ser incorporados al prepolímero como todo o parte del componente surfactante no iónico, es decir, el surfactante poliólico, se incluyen polioles basados en óxido de poliálquileño. Como poliéter polioles adecuados, se incluyen poliéteres preparados por polimerización de epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, epiclorhidrina y similares o sus combinaciones. El
10 surfactante poliólico, tal como los poliéter polioles, puede incluir uno o más de los materiales antes mencionados en mezcla o en secuencia con uno o más polioles que tienen un HLB inferior o igual a 1, que representan un poliol hidrofóbico, o mayor de 18, que representan un poliol hidrofílico. Los polioles con un HLB inferior o igual a 1 o mayor de 18 no tendrán propiedades de tipo surfactante y no se definen como surfactantes. El peso molecular de los polioles puede ser de 90 a 18.000, preferiblemente de 500 a 2.000. Se pueden usar en la invención polioles basados
15 en óxido de polipropileno, tales como los que tienen una funcionalidad igual a 2. La composición del prepolímero adhesivo puede incluir hasta un 25 % de estos polioles, típicamente de un 1 % a un 25 %, y el rango preferido es de un 2 % a un 16 %.

Son isocianatos modificados con alofanato típicos útiles en la invención el producto de reacción del protón ácido
20 restante de un uretano con isocianato adicional. El alcohol y el isocianato de partida usados para formar el uretano inicial pueden variar cada uno dentro de una amplia fuente de materias primas. El alcohol puede ser monofuncional, diol o poliol o estar basado en óxido de polialquileño o en poliéster, y ser alifático o aromático. En general, el alcohol tendrá un peso molecular de 32 a 26.000. El isocianato puede también variar en cuanto a funcionalidad de uno a ocho y puede ser alifático o aromático, con un peso molecular de 57 a 3.000. Una vez formado el uretano inicial, se
25 lleva a cabo una reacción secundaria entre el protón ácido restante del uretano e isocianato adicional para formar el alofanato. El isocianato secundario puede ser idéntico al usado para la formación del uretano inicial o no. Puede variar de una funcionalidad de 2 a una de 10; puede ser alifático o aromático y puede variar en cuanto a peso molecular entre 57 y 3.000. Se describen ejemplos de dichos productos de reacción en, por ejemplo, las Patentes Estadounidenses N° 5.319.053, 5.663.272, 5.783.652, 5.319.054, 6.482.913, 6.887.399, 6.991.746 y 6.028.158 y en
30 la Solicitud de Patente Estadounidense 2008/0227878 A1, todas ellas incorporadas al presente documento como referencia en su totalidad. Se puede usar en la invención la mezcla de diisocianatos aromáticos MONDUR® MA 2601 de Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pennsylvania, EE.UU., que es un 4,4'-difenilmetanodiisocianato modificado con alofanato mezclado con difenilmetanodiisocianato polimérico que contiene el isómero 2,4'. La
35 concentración del isocianato modificado con alofanato puede ser de hasta el 100 % del componente orgánico isocianato-funcional. Típicamente, la composición contiene hasta un 60 %, tal como de un 1 % a un 60 %, del isocianato modificado con alofanato.

Los isocianatos poliméricos adecuados contienen una mezcla de isómeros variables de metilendifenilisocianato con
40 funcionalidades de 1 a 10, con una funcionalidad media de 2,6. Otros isocianatos o combinaciones de los mismos pueden incluir moléculas alifáticas o aromáticas mono- o difuncionales mezcladas con multifuncionales, de tal forma que la funcionalidad media es mayor de 2. Se puede usar el isocianato LUPRANATE® M20 de BASF, que es polimetileno-polifenilpoliisocianato. La concentración de isocianato polimérico puede ser de hasta un 100 % del componente orgánico isocianato-funcional.

45 Como cargas adecuadas para uso en la invención, y en particular en el lado A o componente prepolimérico, se incluyen talco, mica, caolín, arcilla bentona, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxidos de hierro, sulfato de bario, hornblendas, anfíboles, crisotilo, negro de humo, fibras de carbono, sílice pirógena, tamices moleculares y similares, y sus combinaciones. La carga preferida es talco, tal como el talco MISTRON® RCS de Rio Tinto Minerals, Londres, Reino Unido. Los componentes prepoliméricos o curantes pueden incluir hasta un 50 % de carga, típicamente de un
50 1 % a un 50 %, tal como de un 10 % a un 35 %.

La sílice pirógena, cuando se usa en la composición, proporciona un aumento de viscosidad tixotrópica para ayudar a minimizar la sedimentación de la carga. Se pueden usar sílice pirógena hidrofílica, sílice pirógena hidrofóbica y
55 similares y sus combinaciones, y se prefiere la sílice pirógena hidrofóbica. Se puede usar la sílice pirógena AEROSIL® R812 de EVONIK® Industries AG, Essen, Alemania. La cantidad de sílice pirógena en la composición del prepolímero o del agente curante puede ser de hasta un 20 %, típicamente de un 1 % a un 20 %, tal como de un 1 % a un 5 %.

Se seleccionan tamices moleculares adecuados de tal forma que la abertura de poro sea apropiada para la
60 absorción de humedad. El tamaño de poro preferido es de 3 a 5 angstroms. Se prefieren los tamices moleculares de Tipo 5A. La cantidad de tamices moleculares en la composición del prepolímero o del agente curante puede ser de hasta un 30 %, típicamente de un 1 % a un 30 % tal como de un 2 % a un 10 %.

Los polioles adecuados para el agente curante, el lado B, están típicamente basados en óxido de polialquileño. El
65 óxido de polialquileño comprende generalmente poliéteres preparados por polimerización de epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, epiclorhidrina y similares y

5 sus combinaciones. Los poliéteres comprenden uno o más de los materiales antes mencionados como mezclas o en
secuencia. El poliéter preferiblemente comprende óxido de polipropileno rematado con óxido de etileno, y puede
consistir, o consistir esencialmente, en este material. La funcionalidad típicamente varía de 1 a 5, con una
funcionalidad preferida de 2, y el valor del HLB puede ser de hasta 20. El peso molecular del polioliol es típicamente de
10 2.000 a 20.000, y es preferiblemente de 4.000 a 12.000. Para los fines de la invención, el término polioliol de alto peso
molecular significará un polioliol que tiene un peso molecular de 2.000 a 20.000. El agente curante puede tener hasta
un 30 por ciento en equivalentes de polioliol, tal como de un 1 por ciento en equivalentes a un 30 por ciento en
equivalentes, en base a los equivalentes totales de componentes reactivos con isocianato en el agente curante, y
preferiblemente tiene de un 1 por ciento en equivalentes a un 18 por ciento en equivalentes. Los polioliol están
típicamente modificados con uretano. El nivel de modificación con uretano de estos polioliol puede ser de un 1 por
ciento en equivalentes a un 49 por ciento en equivalentes, preferiblemente de un 2,6 por ciento en equivalentes a un
49 por ciento en equivalentes, tal como de un 8 por ciento en equivalentes a un 16 por ciento en equivalentes.

15 Los compuestos reticulantes modificados con uretano actuarán aumentando la densidad de entrecruzamiento del
producto, para dar lugar a un material de módulo superior y alargamiento inferior. Los compuestos reticulantes
modificados con uretano en el agente curante pueden ser seleccionados de manera que tengan una funcionalidad
reactiva con isocianato de 3 a 8, con un valor preferido de 3, y un peso molecular de 84 a 2.000, más típicamente de
20 84 a 1.900, preferiblemente de 84 a 900, y, en el caso de un polioliol, como tal se consideraría para los fines de la
invención un polioliol de bajo peso molecular, es decir, con un peso molecular de 84 a 2.000, típicamente, sin
embargo, de 84 a 1.900. Los compuestos reticulantes reactivos con isocianato útiles en la invención incluyen los
seleccionados del grupo que consiste en trimetilolpropano, pentaeritritol, manitol, trietilenglicol, glicerina,
dianolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, toluendiamina, sorbitol, sacarosa, mezclas glicosídicas de los
mismos y sus respectivos homólogos resultantes de prolongación de cadena sistemática mediante óxidos de
25 alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o
epiclorhidrina. El compuesto reticulante modificado con uretano tiene típicamente una concentración de hasta el 70
por ciento en equivalentes, tal como del 1 por ciento en equivalentes al 70 por ciento en equivalentes, en base a los
equivalentes totales de componentes reactivos con isocianato en el agente curante. Un rango de concentración
preferido es del 18 por ciento en equivalentes al 50 por ciento en equivalentes en base a los equivalentes totales de
componentes reactivos con isocianato en el agente curante.

30 Los compuestos prolongadores de cadena de bajo peso molecular modificados no con uretano son seleccionados
de manera que aumente el dominio de bloques duros aparente de la estructura o morfología segmentada creada
durante la reacción de uretano final cuando se mezclan entre sí las partes A y B. Estos compuestos prolongadores
de cadena de bajo peso molecular pueden estar acabados en hidroxilo o amina, preferiblemente acabados en
35 hidroxilo. Para los fines de la invención, el término compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular hará
referencia a aquellos compuestos que tienen un peso molecular de 25 a 1.000. Típicamente, el compuesto
prolongador de cadena de bajo peso molecular no modificado con uretano tendrá un peso molecular de 32 a 600.
Debido a su corta longitud relativa y a su polaridad, estos compuestos funcionarán aumentando la región de
isocianato polar mediante la creación de una región macromolecular de mayor punto de fusión capaz de actuar
40 como un pseudoentrecruzamiento en el sistema global. El compuesto prolongador de cadena puede tener una
funcionalidad de 2. La concentración del compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular no modificado
con uretano puede variar del 0,5 por ciento en equivalentes al 90 por ciento en equivalentes, preferiblemente del 30
por ciento en equivalentes al 70 por ciento en equivalentes, en base a los equivalentes totales de componentes
isocianato-funcionales en el agente curante. El compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular no
45 modificado con uretano puede ser seleccionado entre el grupo que consiste en etilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,3-
pentanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, tripropilenglicol, bisfenol A etoxilado, 1,2- propanodiol, 1,3-propanodiol,
1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y similares, sus
respectivos homólogos de cadena prolongada y sus mezclas. Como compuestos prolongadores de cadena de bajo
peso molecular preferidos, se incluyen el 1,4-butanodiol, el etilenglicol, el 1,2-propanodiol, el dipropilenglicol y sus
50 combinaciones.

El agente curante del lado B incluye eventualmente amina para crear tixotropía química en el sistema mezclado por
reacción inmediata con el isocianato de la parte A, para formar un cuerpo creador de pseudogel y eliminar el
combustión. El peso molecular de la amina puede variar de 50 a 450 y es típicamente de 80 a 180. La amina
55 puede ser alifática, cicloalifática o aromática, con una funcionalidad de 2 o superior. Las aminas preferidas son las
que tienen grupos amina primarios o secundarios, tales como propilendiamina, butilendiamina, toluendiamina,
isoforonodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, dietilendiamina, pentametilendiamina, 1-metil-3,5-dietil-2,6-
diaminobenceno, dietilendiamina, etilendiamina, hexametilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 1-amino-3,3,5-
trimetil-5-aminometilciclohexano, 2,4-diaminomesitileno, 1,3,5-trietil-2,4-diaminobenceno, 1,8-diaminonaftaleno,
60 piperazina y similares y sus combinaciones. La amina preferida es la piperazina. La concentración de la amina
primaria puede ser de hasta el 11 por ciento en equivalentes en base a los componentes isocianato-funcionales en
el agente curante, típicamente del 1 por ciento en equivalentes al 11 por ciento en equivalentes, tal como del 3 por
ciento en equivalentes al 7 por ciento en equivalentes, en base a los componentes isocianato-funcionales en el
agente curante.

65

El agente curante puede incluir uno o más catalizadores. Como catalizadores adecuados, se incluyen los que son capaces de acelerar la reacción de prolongación de cadena del uretano y de entrecruzamiento. Típicamente, el catalizador comprende amina terciaria, tal como trietilamina, bencildimetilamina, trietilendiamina, tetrametilbutanodiamina y similares y sus combinaciones. Como alternativa a dichas aminas, o además de ellas, el catalizador puede comprender catalizadores metálicos, incluyendo, aunque sin limitación, acetato estannoso, octoato estannoso, laurato estannoso, oleato estannoso, sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos, tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, di-2-etilhexoato de dibutilestaño, diacetato de dilaurilestaño, diacetato de dioctilestaño, hidróxido de trialquilestaño, óxido de dialquilestaño, disulfuro de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, dilaurilmercaptopuro de dibutilestaño, di(isooctilmercaptopuro) de dibutilestaño, neodecanoato de zinc, acetilacetato de hierro y compuestos de bismuto, tales como octoato, neodecanoato, pivalato, 2-etilhexanoato, naftanato y similares y sus combinaciones. La concentración del catalizador puede variar en base a la eficacia relativa del catalizador seleccionado, pero es generalmente del 0,01 % al 10 %. Típicamente, la cantidad de catalizador es seleccionada de manera que se cree un tiempo abierto de 5 minutos y una fuerza verde de 4 a 7 veces el tiempo abierto cuando se hace la evaluación a 22 °C.

El adhesivo puede también comprender aditivos y otros componentes. Dichos aditivos incluyen, aunque sin limitación, pigmentos de color, tintes, inhibidores UV, plastificantes, agentes antifúngicos y agentes antibacterianos. Un experto en la técnica entenderá cuáles son los tipos de dichos aditivos que serán útiles en las composiciones de adhesivos.

El agente curante incluye menos de un 5 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200. Preferiblemente, el agente curante incluye menos de un 4,5 por ciento en equivalentes, o menos de un 4 por ciento en equivalentes, incluyendo menos de un 3 por ciento en equivalentes, de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200. En realizaciones de la invención, el agente curante incluye de un 0,1 por ciento en equivalentes a un 4 por ciento en equivalentes, preferiblemente de un 1 por ciento en equivalentes a un 3 por ciento en equivalentes, de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200.

Se puede calcular el peso equivalente a partir de los números de hidroxilo y/o números de amina determinados experimentalmente usando la ecuación:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{56.100}{\text{El número de hidroxilo o de amina}}$$

El peso molecular correspondiente de un componente particular puede ser determinado multiplicando el peso equivalente por la funcionalidad del componente.

En una realización de la invención, el agente curante incluye de un 1 por ciento en equivalentes a un 18 por ciento en equivalentes del componente poliólico de alto peso molecular, que tiene de un 8 por ciento en equivalentes a un 16 por ciento en equivalentes de modificación con uretano; de un 18 por ciento en equivalentes a un 50 por ciento en equivalentes del compuesto reticulante, que tiene de un 8 por ciento en equivalentes a un 16 por ciento en equivalentes de modificación con uretano; y de un 30 por ciento en equivalentes a un 70 por ciento en equivalentes del compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular no modificado con uretano, en base a los equivalentes totales de componentes reactivos con isocianato en el agente curante. En realizaciones de la invención, el agente curante comprende de un 25 % a un 45 % de óxido de polipropileno poliol rematado con óxido de etileno con una funcionalidad de 2, de un 10 % a un 25 % de óxido de polipropileno polioliol iniciado con trimetilolpropano con una funcionalidad de 3, de un 1 % a un 15 % de diol de cadena corta con una funcionalidad de 2, tal como 1,4-butanodiol, de un 1 % a un 5 % de isocianato polimérico, de un 20 % a un 45 % de talco, de un 0,1 % a un 2 % de amina primaria, tal como piperazina, y de un 0,01 % a un 0,5 % de catalizador trietilendiamina, tal como el catalizador cristalino DABCO® de Air Products and Chemicals, Inc., ANentown, Pennsylvania, EE.UU.

El adhesivo de poliuretano de dos partes puede ser usado para adherir sustratos, típicamente aplicando una operación de post-horneado. El adhesivo puede ser usado para adherir una amplia variedad de sustratos, como materiales compuestos, incluyendo, aunque sin limitación, un compuesto de moldeado laminar, un compuesto de moldeado por transferencia de resina, un compuesto de moldeado por inyección de reacción estructural y un compuesto de pulverización manual. Otros sustratos incluyen materiales metálicos, tales como acero laminado en frío, aluminio, acero galvanizado e inoxidable y los correspondientes materiales revestidos con epoxi o poliéster que pueden aplicarse para minimizar la corrosión. El adhesivo de poliuretano de dos partes proporciona propiedades de unión aceptables en condiciones de temperatura de post-horneado reducida, por ejemplo de 19 °C a 130 °C, incluso de hasta 134 °C, pero más típicamente de 19 °C a 115 °C. En una realización, las condiciones de temperatura post-horneado son de 70 °C a 115 °C, tal como de 82 °C a 104 °C. Las composiciones adhesivas convencionales típicamente requieren condiciones de temperatura post-horneado de 135 °C a 204 °C.

La invención se relaciona además con un proceso para adherir sustratos con el adhesivo de poliuretano de dos partes descrito en el presente documento con temperaturas de post-horneado reducidas, tales como las discutidas

- en el párrafo anterior. El proceso comprende las etapas de proporcionar al menos un primer sustrato y un segundo sustrato, tales como los discutidos anteriormente, aplicar el adhesivo de poliuretano de dos partes a una superficie de al menos uno del primer sustrato y/o el segundo sustrato, poner los sustratos en contacto entre sí (es decir, juntar los sustratos) y calentar, tal como hasta una temperatura de 19 °C a 115 °C. En realizaciones, se deja que el adhesivo se cure total o parcialmente a temperaturas de 19 °C a 35 °C antes de la etapa de calentamiento, proporcionando el calentamiento post-horneado resistencia final para algunas aplicaciones, por ejemplo, a una temperatura por encima de 35 °C a 115 °C. El adhesivo puede ser aplicado sin imprimación y/o sin preparación o abrasión superficial significativa.
- 10 Para usos con compuestos o metales, la composición adhesiva es preferiblemente aplicada robóticamente procediendo por flujo por gravedad hacia bombas de tipo geroter, o alternativamente a través de una configuración de placa seguidora, o manualmente con un cartucho contiguo a través de un tubo de mezcla estática o dinámica. No es necesaria ninguna imprimación o abrasión superficial del compuesto.
- 15 Los adhesivos descritos en el presente documento, aplicados a un compuesto sin imprimación o abrasión superficial, demuestran una excelente fuerza de unión a alta temperatura. Los siguientes ejemplos demuestran la preparación y la aplicación del adhesivo. Aunque la invención ha sido descrita e ilustrada en relación a realizaciones preferidas, será evidente para los expertos en la técnica que la invención no se limita a ellas. En los siguientes ejemplos, todas las temperaturas están en grados Celsius, todas las proporciones son en peso a menos que se indique expresamente y todas las uniones fueron realizadas sobre compuestos de pulverización manual, a menos que se indique algo diferente.

Ejemplos

25 Mezcla de los componentes A y B

En los siguientes ejemplos, se cargaron los componentes del lado A y del lado B individualmente y por separado en cartuchos contiguos y se bombearon a través de un tubo de mezcla estática para conseguir una mezcla completa.

30 Construcción de las muestras de ensayo

- Prueba de esfuerzo cortante. El adhesivo es directamente aplicado desde el tubo de mezcla estática sobre el lado uno del sustrato apropiado. La prueba de esfuerzo cortante requiere el solapamiento de los últimos 2,5 cm de un par de 10 cm mediante muestras de 2,5 cm para crear una muestra de 17,8 cm de longitud con adhesivo y perlas de vidrio espaciadoras de 0,76 mm entre el solapamiento. Se pone entonces la muestra entre un elemento de fijación de dos lados mantenido a temperatura ambiente, de 19 °C a 22 °C, hasta que se solidifica. Una vez retirada del elemento de fijación, se mantiene a temperatura ambiente durante 24 a 72 horas, en cuyo momento se poshornea la muestra durante 30 minutos a 82 °C. En algunos ejemplos, no se utilizó ningún post-horneado, según se especifica. Se devuelve entonces la muestra a la temperatura ambiente, en cuyo momento se la puede estudiar o calentar o enfriar y estudiar a temperaturas alternas para modelar aplicaciones de uso práctico. La condición de ensayo más difícil para un adhesivo curado en estas condiciones es el esfuerzo cortante a elevada temperatura. Así, la temperatura preferida para la prueba de esfuerzo cortante es de 60 °C. Se realizó la prueba de esfuerzo cortante según ASTM D3163-01 con una velocidad de cruceta de 0,127 cm por minuto. Se prepararon pruebas de desprendimiento en cuña y se evaluaron según ASTM D5041-88 con una velocidad de cruceta de 12,7 cm por minuto. Todos los adhesivos fueron preparados a un índice de isocianato del 112 %, a menos que se indique algo diferente.

Ejemplo 1

- 50 Se preparó el prepolímero A1 según la invención mezclando 11,48 partes de surfactante no iónico reactivo (peso equivalente 3.250 y valor de HLB de 15), 4,35 partes de óxido de polipropileno (peso equivalente 500), 20,38 partes de talco seco y 36,8 partes de difenilmetanodisocianato modificado con alofanato (funcionalidad NCO de 2,2, porcentaje en peso de NCO de 29), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos. Se añadieron entonces 21,92 partes de difenilmetanodisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), 1,0 parte de sílice pirógena y 4,0 partes de tamices moleculares 5A, para obtener un sistema con un contenido final en NCO de aproximadamente el 17,1 por ciento.

Ejemplo 2

- 60 Se preparó el agente curante B1 según la invención mezclando 35,2 partes de óxido de polipropileno diol rematado con óxido de etileno (peso equivalente 4.315), 18,99 partes de trimetilolpropano rematado con óxido de propileno (peso equivalente 140) y 2,5 partes de difenilmetanodisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos, hasta que todas las trazas de isocianato se hubieron consumido. Se añadieron entonces 9,8 partes de 1,4-butanodiol (peso equivalente 45), 0,75 partes de piperazina (peso equivalente 43) y 32,65 partes de trietilendiamina. La mezcla de prereacción tenía un 2,15 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente

mayor de 200 y una viscosidad final de 18.900 mPa.s a 25 °C.

Ejemplo 3 (Comparativo)

5 Se preparó el agente curante B2 mezclando 35,2 partes de óxido de polipropileno diol rematado con óxido de etileno (peso equivalente 4.315), 18,99 partes de trimetilolpropano rematado con óxido de propileno (peso equivalente 140), 9,8 partes de 1,4-butanodiol (peso equivalente 45) y 2,5 partes de difenilmetanodisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos, hasta que todas las trazas de isocianato se hubieron consumido. Se añadieron entonces
10 0,75 partes de piperazina (peso equivalente 43), 32,65 partes de talco y 0,1 parte de trietilendiamina. La mezcla de prereacción contenía un 2,15 por ciento en equivalentes de componentes reactivos con isocianato con pesos equivalentes mayores de 200.

Ejemplo 4 (Comparativo)

15 Se preparó el agente curante B3 mezclando 35,6 partes de óxido de polipropileno diol rematado con óxido de etileno (peso equivalente 2.000), 18,99 partes de trimetilolpropano rematado con óxido de propileno (peso equivalente 140) y 2,5 partes de difenilmetanodisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos, hasta que todas las trazas de isocianato se hubieron consumido. Se añadieron entonces 9,4 partes de 1,4-butanodiol (peso equivalente 45), 0,75 partes de piperazina (peso equivalente 43), 32,6 partes de talco y 0,1 parte de trietilendiamina. La mezcla de prereacción contenía un 4,69 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200.

25 Ejemplo 5 (Comparativo)

Se preparó el agente curante B4 mezclando 38,3 partes de óxido de polipropileno diol rematado con óxido de etileno (peso equivalente 500), 18,99 partes de trimetilolpropano rematado con óxido de propileno (peso equivalente 140) y 2,5 partes de difenilmetanodisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos, hasta que todas las trazas de isocianato se hubieron consumido. Se añadieron entonces 6,7 partes de 1,4-butanodiol (peso equivalente 45), 0,75 partes de piperazina (peso equivalente 43), 32,6 partes de talco y 0,1 parte de trietilendiamina. La mezcla de prereacción contenía un 20,2 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200.

35 Ejemplo 6 (Comparativo)

Se preparó el agente curante B5 mezclando 38,6 partes de óxido de polipropileno diol rematado con óxido de etileno (peso equivalente 4.315), 18,99 partes de trimetilolpropano rematado con óxido de propileno (peso equivalente 140), 8,95 partes de 1,4-butanodiol (peso equivalente 45), 0,75 partes de piperazina (peso equivalente 43), 32,6 partes de talco y 0,1 parte de trietilendiamina. La mezcla contenía un 2,15 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200.

45 Ejemplo 7 (Comparativo)

Se preparó el prepolímero A2 mezclando 14,53 partes de surfactante no iónico reactivo (peso equivalente 3.250 y valor de HLB de 15), 4,35 partes de óxido de polipropileno (peso equivalente 500), 20,38 partes de talco seco y 55,73 partes de difenilmetanodisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos. Se añadieron entonces 1,0 parte de sílice pirógena y 4,0 partes de tamices moleculares 5A, para obtener un sistema con un contenido final en NCO del 17,0 por ciento.

Ejemplo 8 (Comparativo)

55 Se preparó el prepolímero A3 mezclando 11,48 partes de óxido de polietileno (peso equivalente 3.000, HLB \geq 20), 4,35 partes de óxido de polipropileno (peso equivalente 500), 20,38 partes de talco seco y 36,8 partes de difenilmetanodisocianato modificado con alofanato (funcionalidad NCO de 2,2, porcentaje en peso de NCO de 29), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos. Se añadieron entonces 21,92 partes de difenilmetanodisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), 1,0 parte de sílice pirógena y 4,0 partes de tamices moleculares 5A, para obtener un sistema con un contenido final en NCO del 17,1 por ciento.

Ejemplo 9 (Comparativo)

65 Se preparó el prepolímero A4 mezclando 11,48 partes de óxido de polipropileno (peso equivalente 3.187, HLB = 0), 4,35 partes de óxido de polipropileno (peso equivalente 500), 20,38 partes de talco seco y 36,86 partes de

difenilmetanodiisocianato modificado con alofanato (funcionalidad NCO de 2,2, porcentaje en peso de NCO de 29), se calentó hasta 71 °C y se mezcló durante 60 minutos. Se añadieron entonces 21,92 partes de difenilmetanodiisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %), 1,0 parte de sílice pirógena y 4,0 partes de tamices moleculares 5A, para obtener un sistema con un contenido final en NCO del 17,1 por ciento.

Ejemplos 10-17

Se mezclaron los prepolímeros y agentes curantes antes mencionados descritos en los Ejemplos 1-9 y se evaluaron en cuanto a esfuerzo cortante a 60 °C usando las combinaciones mostradas en la Tabla 1. Aunque se muestran los resultados en cuanto a resistencia y a porcentaje de desgarramiento de fibras, el parámetro crítico para su consideración es el desgarramiento de fibras, que demuestra que la unión adhesiva es más fuerte que el sustrato.

Tabla 1

Ejemplo #	Prepolímero	Agente curante	% Equiv. de comp. con peso mol. >200 en el agente curante	Invencción o comparación	Esfuerzo cortante a 60 °C Resistencia, MPa	Esfuerzo cortante a 60 °C % Desgarro de fibras
10	A1	B1	2,15	Invencción	4,3	100
11	A1	B2	2,15	Comparación	4,0	55
12	A1	B3	4,69	Comparación	5,4	15
13	A1	B4	20,2	Comparación	3,0	0
14	A1	B5	2,15	Comparación	5,9	15
15	A2	B1	2,15	Comparación	4,4	0
16	A3	B1	2,15	Comparación	4,2	0
17	A4	B1	2,15	Comparación	3,4	0

El Ejemplo 10 según la invención, que combinaba A1 y B1, dio un 100 por ciento de desgarramiento de fibras del compuesto. El prepolímero A1 incluye el producto de reacción de un surfactante no iónico y un isocianato modificado con alofanato mezclado con isocianato polimérico. El agente curante B1 incluye un poliol de alto peso molecular (PM=8.630) modificado con uretano, un compuesto reticulante modificado con uretano (PM=420) y un compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular (PM=90) no modificado con uretano, donde el agente curante tiene un 2,15 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200 antes de la reacción.

El Ejemplo 11 mezcla el prepolímero A1 con el agente curante B2, que incluye un poliol de alto peso molecular (PM=8.630) modificado con uretano, un compuesto reticulante (PM=420) modificado con uretano y un compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular (PM=90) modificado con uretano, donde el agente curante tiene un 2,15 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales con un peso equivalente mayor de 200 antes de la reacción. Aunque no desean inclinarse por teoría alguna, los inventores creen que la reducción del desgarramiento de fibras al 55 por ciento es debida a la modificación con uretano del compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular.

El Ejemplo 12 mezcla el prepolímero A1 con el agente curante B3, preparado sustituyendo con un poliol difuncional de menor peso molecular (PM=4.000) el poliol de alto peso molecular. Este agente curante tiene grupos amino e hidroxilo totales prerreacción con un peso equivalente mayor de 200 en un 4,69 por ciento en equivalentes y fracasó con un desgarramiento de fibras del 15 por ciento. Aunque no desean inclinarse por teoría alguna, los inventores creen que estos resultados indican que se prefieren formulaciones de menor porcentaje en equivalentes.

El Ejemplo 13 mezcla el prepolímero A1 con el agente curante B4, preparado sustituyendo con un poliol de muy bajo peso molecular (PM=1.000) el poliol de alto peso molecular. Este agente curante tiene grupos amino e hidroxilo totales prerreacción con un peso equivalente mayor de 200 en un 20,2 por ciento en equivalentes y fracasó con un desgarramiento de fibras del cero por ciento.

El Ejemplo 14 mezcla el prepolímero A1 con el agente curante B5, preparado sin modificar con uretano ni el poliol de alto peso molecular, ni el compuesto reticulante, ni el compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular. El agente curante mantiene los grupos amino e hidroxilo totales que tienen un peso equivalente mayor de 200 en un 2,15 por ciento en equivalentes. Esta combinación dio un desgarramiento de fibras del 15 por ciento. Aunque no desean inclinarse por teoría alguna, los inventores creen que los resultados indican que la modificación con uretano del poliol de alto peso molecular y del compuesto reticulante contribuye a los resultados de desgarramiento de fibras deseados de la invención, que no se alcanzaron en este ejemplo.

Los Ejemplos 15 a 17 evalúan los cambios realizados en la porción prepolimérica del par adhesivo. En los Ejemplos 15 a 17, se usó el agente curante B1 representativo de la invención.

El Ejemplo 15 elimina la modificación con alofanato del isocianato utilizado para rematar el extremo del surfactante no iónico reactivo y del polioliol basado en óxido de propileno del prepolímero. En lugar de ello, se usó difenilmetanodiisocianato polimérico (funcionalidad NCO de 2,6 y contenido en isómero 2,4' de aproximadamente el 6 %). Esto dio lugar a un cero por ciento de desgarro de fibras.

5 En el Ejemplo 16, se sustituyó el surfactante no iónico reactivo del prepolímero con un polioliol de peso equivalente similar basado únicamente en óxido de etileno con un HLB mayor de aproximadamente 20, de tal forma que el polioliol no tenía propiedades surfactantes. Esto dio lugar a un cero por ciento de desgarro de fibras.

10 En el Ejemplo 17, se sustituyó el surfactante no iónico reactivo del prepolímero con un polioliol de peso equivalente similar basado únicamente en óxido de propileno con un HLB de 0, de tal forma que el polioliol no tenía propiedades surfactantes. Esto dio lugar a un cero por ciento de desgarro de fibras.

EJEMPLO 18

15 Se combinaron el prepolímero A1 y el agente curante B1 según la invención y se evaluó esta combinación en cuanto a adhesión sobre compuestos de tipo pulverización manual ("HSU"), compuestos de moldeo laminar ("SMC") y moldeo por transferencia de resina ("RTM"). Se curó cada conjunto de especímenes de la prueba de esfuerzo cortante durante 24 horas a temperatura ambiente, seguido de un post-horneado de 30 minutos usando
20 temperaturas cada vez menores. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

TABLA 2

Tipo de sustrato	Post-horneado a 104 °C		Post-horneado a 82 °C		Post-horneado a 60 °C		Post-horneado a 43 °C		Sin post-horneado	
	Resistencia, MPa	Desgarro de fibras	Resistencia, MPa	Desgarro de fibras	Resistencia, MPa	Desgarro de fibras	Resistencia, MPa	Desgarro de fibras	Resistencia, MPa	Desgarro de fibras
HSU	5,9	100	908	100	4,7	25	-	-	3,5	10
RTM	4,7	100	4,9	100	4,9	100	4,9	100	4,8	100
SMC	3,5	100	2,9	100	3,4	100	3,6	100	3,5	100

EJEMPLO 19

5 Se combinó el prepolímero A1 con el agente curante B1 según la invención, se usó para unir SMC y se evaluó en cuanto a esfuerzo cortante frente a la temperatura de ensayo y después de siete días de empapamiento con agua a 54 °C. Se prepararon también muestras de desprendimiento en cuña y se evaluaron en condiciones ambiente. En la Tabla 3 se muestran los resultados.

TABLA 3

	Esfuerzo cortante a - 30 °C	Esfuerzo cortante a 19 °C	Esfuerzo cortante a 60 °C	Esfuerzo cortante a 82 °C	Esfuerzo cortante EA 7 días	Desprendimiento en cuña
Resistencia, MPa	5,2	3,4	3,8	3,1	3,7	0,2
% Desgarro de fibras	100	100	100	100	100	90

10 EJEMPLO 20

15 Se combinaron el prepolímero A1 y el agente curante B1 según la invención, con un índice de isocianato que variaba desde un valor bajo del 103 % hasta un valor alto del 134 %, como se muestra en la Tabla 4. Se estudiaron entonces las muestras en cuanto al rendimiento de esfuerzo cortante a 60 °C sobre compuesto HSU frente al índice, y en la Tabla 4 se muestran los resultados.

TABLA 4

Índice, %	134	121	118	113	112	111	103
% Desgarro de fibras	0	0	20	40	100	85	85

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo de poliuretano de dos partes que comprende
 - 5 a) un prepolímero que comprende el producto de reacción de
 - un surfactante no iónico que comprende un poliol basado en óxido de polialquileno y
 - un isocianato modificado con alofanato, y
 - 10 b) un agente curante que comprende
 - un poliol de alto peso molecular modificado con uretano que tiene un peso molecular de 2.000 a 20.000,
 - un compuesto reticulante modificado con uretano y
 - 15 - un compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular no modificado con uretano que tiene un peso molecular de 25 a 1.000;

donde el agente curante tiene menos de un 5 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales que tienen un peso equivalente mayor de 200.
- 20 2. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, que comprende además un isocianato polimérico, que preferiblemente comprende metilendifenilisocianato polimérico.
3. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el agente curante tiene menos de un 4,5 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales que tienen un peso equivalente mayor de 200, o
 - 25 donde el agente curante tiene menos de un 4 por ciento en equivalentes de grupos amino e hidroxilo totales que tienen un peso equivalente mayor de 200.
4. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el surfactante no iónico se selecciona del grupo que consiste en alcoxilatos de alcohol, etoxilatos de alquilfenol, ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de glicerol, ésteres de polioxietileno, ésteres de anhidrosorbitol, ésteres de anhidrosorbitol etoxilados, grasas naturales etoxiladas, aceites, ceras, ésteres de glicol de ácidos grasos, amidas carboxílicas, condensados de dietanolamina, condensados de monoalcanolaminas, amidas de ácidos grasos polioxietilenadas, copolímeros de bloques de óxido de polialquileno, surfactantes no iónicos de poli(oxietileno-co-oxipropileno) y sus combinaciones.
- 30 5. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el isocianato modificado con alofanato comprende metilendifenilisocianato modificado con alofanato.
6. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el surfactante no iónico comprende un surfactante poliólico, que se prepara por polimerización de epóxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, epiclorhidrina y sus combinaciones.
- 40 7. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el poliol de alto peso molecular modificado con uretano es un óxido de polialquileno, que se prepara preferiblemente por polimerización de epóxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, epiclorhidrina y sus combinaciones.
- 45 8. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el agente reticulante modificado con uretano tiene una funcionalidad reactiva con isocianato de 3 a 8.
- 50 9. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el compuesto prolongador de cadena de bajo peso molecular no modificado con uretano es un poliol.
10. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el compuesto de bajo peso molecular no modificado con uretano se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, tripropilenglicol, bisfenol A etoxilado, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, un homólogo de prolongación de cadena de los mismos y sus combinaciones.
- 55 11. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el prepolímero comprende además una carga seleccionada del grupo que consiste en talco, mica, caolín, arcilla bentona, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxidos de hierro, sulfato de bario, hornblendas, anfíboles, crisotilo, negro de humo, fibras de carbono, sílice pirógena, tamices moleculares y sus combinaciones.
- 60 12. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el agente curante comprende además una amina, que preferiblemente tiene una funcionalidad de 2 o más.
- 65

13. El adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1, donde el agente curante comprende además un catalizador.

14. Un proceso para adherir sustratos, que consiste en las etapas siguientes:

- 5
- a) proporcionar al menos un primer sustrato y un segundo sustrato que tienen cada uno una o más superficies;
 - b) aplicar el adhesivo de poliuretano de dos partes de la reivindicación 1 a una o más superficies del primer sustrato o segundo sustrato, y
 - c) poner el primer sustrato y el segundo sustrato en contacto entre sí.

10

15. El proceso de la reivindicación 14, que incluye la etapa adicional de calentar el primer sustrato y el segundo sustrato después de ponerlos en contacto entre sí hasta una temperatura de 19 °C a 115 °C, y que preferiblemente incluye la etapa adicional de dejar que el adhesivo se cure a una temperatura de 19 °C a 35 °C antes de calentar el primer sustrato y el segundo sustrato.