

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 097**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11807904 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2655466**

54 Título: **Adhesivo para palas de rotor para centrales energéticas eólicas**

30 Prioridad:

24.12.2010 EP 10196962

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

20.11.2014

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**PIND, MARTIN y
OLSEN, BODIL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 097 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 para palas de rotor para centrales energéticas eólicas

Campo técnico

5 La invención se refiere al campo de los adhesivos de poliuretano de dos componentes, en particular a los adhesivos de poliuretano de dos componentes, estructurales, y en particular al campo de la adherencia de las palas de rotor para centrales energéticas eólicas.

Técnica anterior

10 Los adhesivos de poliuretano de dos componentes a base de polioles y poliisocianatos se han usado ya durante mucho tiempo. Los adhesivos de poliuretano de dos componentes presentan la ventaja de que se curan rápidamente después de la mezcla incluso a una temperatura normal no elevada ("curado en frío") y, por lo tanto, pueden absorber rápidamente altas fuerzas después de un tiempo breve aún. Sin embargo, para el uso como adhesivos estructurales se ponen altas exigencias en las resistencias y las fuerzas adhesivas de dichos adhesivos puesto que dichos adhesivos constituyen elementos de estructuras de soporte. Normalmente se consiguen altas resistencias mediante alta densidad de reticulación. Esto normalmente se consigue por elevación de la
15 concentración de grupos funcionales y el uso de polioles o poliaminas funcionales superiores y poliisocianatos funcionales superiores.

La patente internacional WO 2006/084900 A2 describe un adhesivo de poliuretano de dos componentes que se puede usar como un adhesivo estructural.

20 Sin embargo, en particular para la construcción de palas de rotor para centrales energéticas eólicas, donde semicarcasas de ala prefabricadas con una estructura de soporte y, además, que se deben adherir entre sí con un ajuste exacto, los adhesivos previos de poliuretano de dos componentes presentan el gran problema de que deben presentar un tiempo abierto prolongado para que el adhesivo se pueda aplicar sobre un gran área y que pueda tener lugar el procedimiento de unión de una forma escalonada en el tiempo. La presencia de elevada humedad conduce a una reacción secundaria aumentada de los grupos isocianato en el componente isocianato con agua. Se
25 consumen los grupos isocianato adicionales que ya no están disponibles para la construcción de un poliuretano reticulado. Además, puede ocurrir una espumación del adhesivo debido al desarrollo de dióxido de carbono. Como consecuencia, en el caso de alta humedad se puede observar en fluctuaciones estacionales habituales o debido a particularidades climáticas en el sitio de tratamiento, por una parte que la reacción del adhesivo con la humedad, en particular el tiempo abierto del adhesivo, se reduce mucho y las propiedades mecánicas del adhesivo curado se
30 deterioran bruscamente.

La patente internacional WO 2009/080740 A1 describe un adhesivo de poliuretano de dos componentes que es adecuado para la adhesión de partes fibrosas del molde y se distingue por la combinación de un poliéster - diol de alto peso molecular, polioles altamente funcionales, un poliol hidrófobo y otras sustancias auxiliares. Sin embargo, estos adhesivos presentan una alta rigidez con valores para el módulo E mayores que 2.000 MPa y sus propiedades
35 mecánicas aún se podían mejorar en el sentido de una mejora de la viscosidad mecánica.

Presentación de la invención

40 La presente invención presenta, por lo tanto, el problema de preparar composiciones de poliuretano de dos componentes, disponibles, que por una parte presenten un largo tiempo abierto y después de aplicación sobre un sustrato y después de una larga exposición a un clima con alta humedad (por ej., 70% de humedad relativa) se puedan unir (adherir) y curar a polímeros con una alta resistencia mecánica incluso después de 40 minutos, en particular también incluso después de 60 minutos y de esta manera se produzca un adhesivo estructural.

Ahora se encontró sorprendentemente que una composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 1 es capaz de resolver este problema.

45 Resultó que estas composiciones son aptas de manera óptima debido a sus propiedades mecánicas para ser usadas como adhesivos estructurales para adherir partes del molde de gran área, en particular de semicarcasas de pala de rotor durante la construcción de centrales energéticas eólicas. En particular, resultó que los adhesivos según la invención alcanzan un equilibrio especialmente bueno entre resistencia a la tracción y deformación en la rotura así como módulo E en el sentido de un material modificado de una manera elástica, viscosa.

50 Otros aspectos de la invención forman el contenido de otras reivindicaciones independientes. Realizaciones preferidas especialmente de la invención forman el contenido de las reivindicaciones dependientes.

Maneras de llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a una composición de poliuretano de dos componentes que consiste en un componente (K1) de poliol y un componente (K2) de poliisocianato.

El componente (**K1**) de polioliol comprende:

aceite de ricino (**A0**);

al menos un diol (**A1**) aromático alcoxilado y

al menos un polioliol con 5 a 8 grupos (**A2**) hidroxilo.

- 5 El componente (**K2**) de poliisocianato comprende al menos un poliisocianato (**B1**).

El prefijo “poli” en las denominaciones de sustancias tales como “polioli”, poliisocianato”, poliéter” o “poliamina” indica en el presente documento que la sustancia particular contiene formalmente más de uno de los grupos funcionales que se encuentran en su denominación por molécula.

- 10 El componente (**K1**) de polioliol comprende aceite de ricino (**A0**). El aceite de ricino es una materia prima que se vuelve a producir de manera natural y se obtiene de la semilla del arbusto de ricino (*Ricinus communis*, familia spurge). El aceite de ricino es básicamente un triglicérido. El ácido de aceite de ricino comprende grupos hidroxilo. Por consiguiente, el aceite de ricino es un polioliol hidrófobo. El aceite de ricino se puede usar bruto o purificado. El uso de aceite de ricino con un contenido reducido en ácidos grasos libres (aceite de ricino bajo en AGL) se ha demostrado que es especialmente adecuado. El aceite de ricino se usa preferiblemente por el contenido en ácidos grasos libres menor que 5% en peso, en particular entre 1 y 4% en peso.

El uso de aceite de ricino como un producto natural que se vuelve a producir en productos industriales es ecológicamente extremadamente valioso y, por lo tanto, muy ventajoso.

Es ventajoso si la cantidad de aceite de ricino (**A0**) en el componente (**K1**) de polioliol está entre 5 y 30% en peso, en particular entre 10 y 25% en peso, preferiblemente entre 14 y 20% en peso.

- 20 El componente (**K1**) de polioliol comprende al menos un diol (**A1**) aromático alcoxilado.

“Diol aromático” indica aquí y en lo que sigue un diol que comprende como unidad central al menos un núcleo aromático y dos grupos hidroxilo. También pueden estar presentes diversos núcleos aromáticos en el diol. Los grupos hidroxilo son preferiblemente grupos no fenólicos, es decir, no están dispuestos de manera ventajosa directamente en el núcleo aromático.

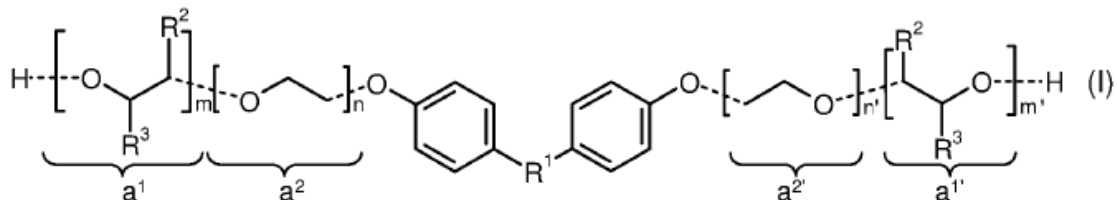
- 25 El núcleo aromático también se puede condensar y/o puede comprender un sustituyente heteroaromático y/u otros sustituyentes. En un núcleo heteroaromático están presentes heteroátomos que son parte del anillo o sistema de anillos aromático.

Ejemplos de dichos núcleos aromáticos son formas sustituidas de: benceno, naftaleno, antraceno, fenantraceno, imidazol, piridina, pirrol, pirimidina, pirazina, quinolina. Ejemplos de dioles con diversos núcleos aromáticos son dioles con la cadena principal básica de un bifenilo, terfenilo, 2,2'-bipiridina, difenilmetano, 1,1-difeniletano o 2,2-difenilpropano.

- 30 Los dioles aromáticos que se ha demostrado que son especialmente adecuados que se producen a partir de fenol y a partir de formaldehído, acetaldehído o acetona o mezclas de ellos, en particular bisfenol A, bisfenol F o bisfenol A/F.

- 35 El diol (**A1**) aromático alcoxilado es preferiblemente un diol aromático etoxilado y/o propoxilado.

Dichos dioles alcoxilados presentan preferiblemente la estructura de la fórmula (I).



Aquí, el sustituyente R^1 representa un grupo CH_2 , $CH(CH_3)$ o $C(CH_3)_2$.

Los índices n , n' , m y m' son valores tales que $n+n'+m+m' = 1$ a 20, en particular $n+n'+m+m' = 1$ a 8.

- 40 Además, los sustituyentes R^2 y R^3 de acuerdo con esto representan $R^2 = H$ y $R^3 =$ metilo o $R^2 =$ metilo y $R^3 = H$.

Los segmentos a^1 y a^1 significan una unidad de oxipropileno (OP) y a^2 y a^2 una unidad de oxietileno (OE). Las líneas de puntos en la fórmula (I) muestran de manera esquemática que la secuencia de los segmentos de alquilenglicol a^1 , a^1 y a^2 y a^2 , que están conectados entre sí, es variable. Así, es posible una secuencia en bloques o

una alterna o una aleatoria de estas unidades de oxialquileno. La producción de dichos dioles aromáticos alcoxilados tiene lugar de una manera conocida para el experto en la materia.

5 Es evidente además para el experto en la materia que en el caso de una alcoxilación de un diol incluso las moléculas con un grado diferente de alcoxilación se pueden producir absolutamente en las dos cadenas que emergen de la unidad central. Además, también es evidente para el experto en la materia que siempre tiene lugar en el caso de distribuciones de alcoxilaciones de diferentes moléculas. Esto también se muestra, entre otras cosas, en el hecho de que el grado total de alcoxilación ("TAG") = $n+n'+m+m'$ también puede ser un número impar o puede asumir un valor no integral.

10 Se prefieren dioles aromáticos puramente propoxilados con la fórmula (I) a dioles aromáticos puramente etoxilados o alcoxilados mixtos OE/OP con la fórmula (I), es decir, n es preferiblemente = $n' = 0$.

El diol (**A1**) aromático es especialmente preferiblemente un diol con la fórmula (I) con $R^1 = CH_2$ o $C(CH_3)_2 H$, en particular $C(CH_3)_2$.

Se ha demostrado que los dioles (**A1**) aromáticos con la fórmula (I) con $R^1 = C(CH_3)_2$, $n=n'=0$ y con un grado total de alcoxilación entre 2 y 16, en particular entre 2,5 y 16, preferiblemente 3 a 12 son los más preferibles.

15 Puede ser ventajoso que la composición de poliuretano de dos componentes también contiene mezclas de diferentes dioles (**A1**) aromáticos.

El diol (**A1**) aromático se usa preferiblemente en una cantidad de 2 a 15% en peso en relación a la composición completa.

20 Es ventajoso si la cantidad de diol (**A1**) aromático en el componente (**K1**) de polioli está entre 5 y 15% en peso, en particular 8 - 15% en peso.

25 El componente (**K1**) de polioli comprende al menos un polioli con 5 a 8 grupos (**A2**) hidroxilo. Dichos polioles altamente funcionales se usan relativamente rara vez en la rama adhesiva normalmente como polioles puesto que presentan un fuerte efecto reticulante y, por lo tanto, dan como resultado fragilidad en la mayoría de los sistemas. Los alcoholes de azúcar así como polioles a base de alcohol de azúcar que presentan un correspondiente número de grupos OH, en particular pentitas o hexitas o aquéllos a base de disacáridos son especialmente adecuados. También se pueden usar los correspondientes azúcares; sin embargo, los azúcares hidrogenados están implicados. Ejemplos son sorbitol, inositol, manitol, adonitol, ribitol, xilitol, dulcitol, glucosa, galactosa, manosa, alosa, altrosa, gulosa, idosa, talosa, fructosa, sorbosa, psicosa, sacarosa, lactosa, trehalosa, maltosa, celobiosa, melibiosa así como rutinosa. Los correspondientes productos de etoxilación y de propoxilación con hasta 15 unidades de óxido de alquileo también se pueden usar.

30 El peso molecular de dichos polioles con 5 a 8 grupos (**A2**) hidroxilo puede ser 120 a 3.000 g/mol, en particular 250 a 2.000 g/mol.

También se pueden usar poliéter polioles. Ejemplos para ellos son productos de reacción de 5 a 6 alcoholes funcionales que se pueden producir por reacción con óxido de etileno u óxido de propileno.

35 Otro grupo de poliéter polioles adecuados son los politetrametilenglicoles, en particular poli(THF)dioles, que se pueden producir, por ej., por la polimerización ácida de tetrahidrofurano. Aquí el peso molecular de estos poliéter polioles está en general entre 200 y 6.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 400 a 3.000 g/mol.

Los polioles con 5 a 8 grupos (**A2**) hidroxilo presentan, debido al alto número de grupos OH reactivos, una polaridad bastante alta. Son, por lo tanto, al menos parcialmente miscibles en agua.

40 El polioli con 5 a 8 grupos (**A2**) hidroxilo es preferiblemente a base de sorbitol. El polioli con 5 a 8 grupos (**A2**) hidroxilo especialmente preferiblemente tiene sólo grupos hidroxilo secundarios.

Es ventajoso si la cantidad de polioli con 5 a 8 grupos (**A2**) hidroxilo en el componente (**K1**) de polioli está entre 5 y 30% en peso, en particular entre 0,5 y 20% en peso, preferiblemente 1 - 10% en peso.

45 Es especialmente preferible si el componente (**K1**) de polioli contiene también al menos un triol (**A3**) alifático. El triol (**A3**) alifático es un triol alifático con un peso molecular de preferiblemente 360 a 6.000 g/mol, correspondiendo a un peso equivalente de OH de 120 a 2.000, en particular a un peso molecular de 120 a 2.000 g/mol, preferiblemente 160 a 1.700 g/mol.

50 Hay diferentes tipos de dichos trioles alifáticos. Así, pueden contener, por ejemplo, grupos uretano y/o grupos ureas y/o grupos éter. La forma de los trioles puede ser muy diferente. Así, por ejemplo, son posibles trioles de forma estrellada o de peine. Además, es posible que estén presentes grupos hidroxilo primarios así como secundarios en el triol. Los tres grupos hidroxilo son preferiblemente grupos hidroxilo primarios.

Por ejemplo, se pueden obtener trioles (**A3**) alifáticos de un trisocianato alifático, en particular de un isocianurato

que se forma a partir de tres moléculas diisocianato, en un exceso de dioles alifáticos, en particular de poliéter dioles, si es necesario por alargamiento posterior adicional con diisocianatos alifáticos y dioles alifáticos.

Otros trioles (**A3**) alifáticos ejemplares se pueden obtener a partir de trioles alifáticos de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, trimetilolpropano o glicerol y un diisocianato alifático y posterior reacción con un diol alifático.

- 5 Otros trioles (**A3**) alifáticos ejemplares son productos de una reacción de alcoxilación de trioles alifáticos de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, trimetilolpropano o glicerol. Son en particular trioles alifáticos etoxilados o propoxilados o butoxilados, en particular a partir de trimetilolpropano o glicerol.

Puede ser ventajoso que la composición de poliuretano de dos componentes contenga también mezclas de diferentes trioles (**A3**) alifáticos. En particular, se ha demostrado que es ventajoso que se usen mezclas de un triol (**A3**) alifático con un peso molecular inferior, en particular entre 360 y 2.700 g/mol, con un triol (**A3**) alifático con un peso molecular superior, en particular entre 4.200 y 6.000 g/mol.

Se prefiere además que el triol (**A3**) alifático sea un triol alifático alcoxlado, en particular con un peso molecular entre 500 y 1.000 g/mol, preferiblemente entre 550 y 800 g/mol. Se prefieren trioles propoxilados y en particular butoxilados. Dicha alcoxilación tiene lugar en particular tratando el triol alifático con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

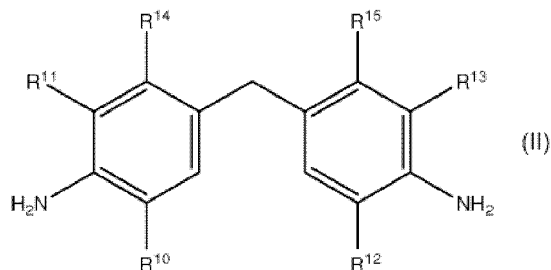
Un trimetilol butoxilado con un grado total de alcoxilación entre 7 y 10 es lo más preferido.

Es ventajoso si la cantidad de triol (**A3**) alifático en el componente (**K1**) de polioliol no excede de 30% en peso. La cantidad es preferiblemente 0 – 25% en peso, especialmente preferiblemente 7 – 25% en peso.

Además, se prefiere si el componente (**K1**) de polioliol también comprende al menos un poliéter polioliol y/o poliéster polioliol a base de aceite de ricino o aceite de soja (**A4**). Dichos poliéter- y/o poliéster polioliol (**A4**) son preferiblemente productos de reacción de aceite de ricino con resinas de cetona, en particular los comercializados, por ejemplo, por Bayer con la denominación Desmophen® 1150 y por Cognis con la denominación Sovermol® 805.

Además, se prefiere si el componente (**K1**) de polioliol contiene también al menos una poliamina (**PA**) en una cantidad de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente 1,5 a 2,5% en peso.

25 Las poliaminas (**PA**) adecuadas son poliaminas usadas de costumbre en la química del poliuretano, en particular, diaminas. Sin embargo, son más adecuadas en particular las poliaminas hidrófobas, en particular poliaminas aromáticas. Poliaminas (**PA**) especialmente preferidas son diaminas aromáticas que presentan la fórmula (II):



30 Aquí, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ representan H o un grupo alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado con la condición de que R¹¹ y R¹³ no representen H al mismo tiempo. Además, R¹⁴ y R¹⁵ representan H o un átomo de cloro.

4, 4'-metileno-bis-(3-cloro, 2, 6-dietil)-anilina, 4, 4'-metileno-bis(3-cloro-2, 6-dietilanilina), 4, 4'-metileno-bis(2,6-dietilanilina), 4, 4'-metileno-bis(2,6-diisopropilanilina) y 4, 4'-metileno-bis(2-isopropil-6-metil-anilina) son especialmente preferidas.

35 Dichas poliaminas aromáticas son preferidas sobre otras poliaminas aromáticas puesto que son poliaminas aromáticas que son toxicológicamente ventajosas.

La poliamina (**PA**) 4, 4'-metileno-bis(2,6-dietilanilina) es especialmente preferida.

Además, el componente (**K1**) de polioliol puede comprender incluso otros constituyentes. Se usan catalizadores de curado con ventaja. Dichos catalizadores son conocidos para el experto en la materia por la reacción de poliisocianatos con polioliol, opcionalmente también con poliaminas o agua. Se citan catalizadores de metal orgánicos de estaño, cinc y bismuto, por ej., dilaurato de dibutilestaño, o aminas terciarias, por ej., 1, 4-diazobis[2.2.2] octano (DABCO) como ejemplos para dichos catalizadores.

El tiempo de empleo útil y el comportamiento de curado así como la viscosidad de la mezcla de los componentes (**K1** y **K2**) y la rigidez del adhesivo aplicado pueden estar influenciados de manera ventajosa por la selección y concentración de poliaminas (**PA**) adecuadas.

Se prefiere especialmente que las composiciones de poliuretano de dos componentes contengan un componente **(K1)** de polioliol que contenga:

- 10 – 25% en peso de aceite de ricino **(A0)**,
- 8 – 15% en peso de dioliol **(A1)** aromático alcoxilado
- 5 1 – 10% en peso de polioliol con 5 a 8 grupos **(A2)** hidroxilo
- 0 – 25% en peso, preferiblemente 7 – 25% en peso de trioliol **(A3)** alifático.

El componente **(K2)** de poliisocianato comprende al menos un poliisocianato **(B1)**.

Por una parte, los poliisocianatos **(B1')** que comprenden, además de dos o más grupos isocianato libres, al menos un grupo urea o un grupo uretano o un grupo biuret o un grupo uretdiona son especialmente adecuados como poliisocianato **(B1)**.

El poliisocianato **(B1)** es preferiblemente un poliisocianato aromático. El diisocianato de difenilmetano (2,4'- y/o 4,4'-MDI) así como los poliisocianatos a base de MDI son especialmente adecuados. Por una parte, se ha demostrado que los poliisocianatos del tipo comercialmente obtenibles como Desmodur® VH 20 de Bayer son especialmente adecuados. Otros poliisocianatos **(B1')** adecuados son isocianuratos o biurets de un diisocianato, en particular de HDI y/o IPDI y/o TDI.

Es absolutamente posible que se usen mezclas de poliisocianatos B1'.

En una realización preferida, se usa una mezcla de MDI mononuclear y polinuclear (denominado MDI polimérico). Desmodur® VKS20F por Bayer mantiene ser especialmente preferible como poliisocianato **(B1)**.

Por otra parte, se ha demostrado que los prepolímeros **(B1'')** de poliuretano que comprenden al menos dos grupos isocianato y que se forman a partir de una reacción de al menos un poliisocianato con un peso molecular menor que 300 g/mol, en particular entre 150 g/mol y 270 g/mol con al menos un polioliol **(AB1)** son especialmente adecuados como poliisocianato **(B1)**. En particular, los polioles son adecuados como polioliol **(AB1)** que se seleccionan del grupo que comprende poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, polioles formados a partir de monómeros insaturados y sus mezclas. La producción de dichos prepolímeros de poliuretano que comprenden grupos isocianato tiene lugar de una manera conocida y típicamente tiene lugar en un exceso estequiométrico del poliisocianato en comparación con el polioliol. Los poliisocianatos usados para esto son en particular 2, 4- y 2, 6-diisocianato de tolueno (TDI), 2, 4'- y 4, 4'- diisocianato de difenilmetano (MDI), 1, 6- diisocianato de hexametileno (HDI) así como sus mezclas isómeras y mezclas entre sí. Se considera que MDI es especialmente preferido.

Se considera que los poliéter polioles, también denominados polioxiálquileno-polioles, son productos de polimerización de óxido de etileno, 1, 2-óxido de propileno, 1, 2- o 2, 3-óxido de butileno, tetrahidrofurano o sus mezclas, opcionalmente polimerizados con la ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos tales como, por ej., agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH- o NH tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos isómeros, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilol-etano, 1,1,1-trimetilol-propano, glicerol, anilina así como mezclas de los compuestos citados previamente. Se pueden usar polioxiálquileno polioles que presenten un bajo grado de insaturación (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioliol (mEq/g)), producidos, por ejemplo, con la ayuda de los denominados catalizadores de complejo de Cianida de Metal Doble (catalizadores DMC, por sus siglas en inglés) así como polioxiálquileno polioles con un grado mayor de insaturación, producidos, por ejemplo, con la ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH o alcoholatos alcalinos.

Polioxiálquileno dioles o polioxiálquileno trioles, en particular polioxiálquileno dioles o polioxiálquileno trioles son especialmente adecuados.

Polioxiálquileno dioles o polioxiálquileno trioles con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol así como polioxiálquileno dioles y polioxiálquileno trioles con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol son especialmente adecuados. "Peso molecular" o "peso molar" siempre indica en el presente documento el peso molecular promedio numérico M_n .

Los polioxiálquileno dioles o polioxiálquileno trioles denominados "protegidos en el extremo con OE" (protegidos en el extremo con óxido de etileno) también son especialmente adecuados. Los últimos son polioxiálquileno polioxiálquileno polioles especiales que se obtienen, por ejemplo, por que se alcoxilan polioxiálquileno polioles puros después de la conclusión de la polipropoxilación con óxido de etileno y como resultado comprenden grupos hidroxilo primarios.

Se considera que los poliéster polioles son en particular polioles que se producen, por ejemplo, a partir de alcoholes bivalentes a trivalentes tales como, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-

5 pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes citados previamente con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido carboxílico dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico o mezclas del ácido citado previamente así como poliéster polioles a partir de lactonas tales como, por ejemplo, ϵ -caprolactona.

Policarbonato polioles preferidos son en particular aquéllos que son accesibles por la reacción de los alcoholes ya citados con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno, alcoholes que se usan para la acumulación de poliéster polioles.

10 “Polioles acumulados a partir de monómeros insaturados” se tiene que entender en particular como aquéllos polioles que se producen a partir de la polimerización de al menos uno de los monómeros seleccionados del grupo que comprende: etileno, propileno, butileno, butadieno, isopreno, estireno, alcohol final, vinil éter, éster vinílico, acrilonitrilo, ácidos, amidas y ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico y ácido itacónico así como sus mezclas.

15 Los polioles especialmente adecuados acumulados a partir de monómeros insaturados se considera que son polibutadienos hidroxifuncionales tales como polibutadieno polioles y polibutadieno polioles hidrogenados, así como poli(met)acrilato polioles. “(Met)acrilato” siempre indica aquí y en lo que sigue del presente documento ésteres de ácido acrílico así como de ácido metacrílico. Asimismo, “ácido (met)acrílico indica ácido acrílico así como ácido metacrílico.

20 “Poli(met)acrilato polioles” indica aquí polímeros que son copolímeros de un éster de ácido (met)acrílico hidroxifuncional y de al menos otro monómero que se selecciona del grupo que comprende los monómeros ácido acrílico, ácido metacrílico, éster alquílico C₁-C₁₈ de ácido acrílico o ácido metacrílico, estireno, éster vinílico y alcohol vinílico. (Met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo son preferidos como ésteres de ácido (met)acrílico hidroxifuncionales.

25 Estos polioles (**AB1**) citados presentan preferiblemente un peso molecular promedio de 250 a 30.000 g/mol, en particular de 1.000 a 8.000 g/mol y son preferiblemente dioles o trioles, en particular con una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,6 a 3.

En una realización preferida, se usa una mezcla de polioles (**AB1**) que es una mezcla de dioles y trioles.

En una realización de la invención, el componente (**K2**) de poliisocianato comprende al menos un poliisocianato (**B1'**) y al menos un prepolímero (**B1''**) de poliisocianato y poliuretano.

30 El componente (**K1**) de polioliol y/o el componente (**K2**) de poliisocianato pueden comprender, además de los ya mencionados, otros constituyentes tal como son conocidos para el experto en la materia a partir de la química del poliuretano de dos componentes. Pueden estar presentes en sólo un componente o en ambos. Por ejemplo, se usan disolventes, plastificantes y/o extendedores, cargas tales como negros de carbón, tizas o talcos, activadores de la adhesión, en particular trialcóxisilanos así como agentes tixotrópicos tales como ácidos silícicos amorfos y agentes de secado tales como zeolitas como dichos constituyentes adicionales.

35 Como conoce el experto en la materia de los adhesivos de poliuretano, en la producción de los componentes, en particular en el caso del componente (**K2**) de poliisocianato, se debe cuidar que las materias primas estén tan exentas de agua como sea posible y que durante y después de su producción no se ponga en contacto agua, si es posible, con el componente. Esto se consigue por una parte mediante un secado físico o químico de las sustancias iniciales y trabajando con gas inerte, normalmente nitrógeno, o trabajando a vacío.

40 Los componentes (**K1**, **K2**) se formulan de manera ventajosa de manera tal que la relación en volumen de componente (**K1**) de polioliol y de componente (**K2**) de poliisocianato es entre 1:3 y 3:1, en particular entre 1:2 y 2:1. Esta relación es especialmente preferiblemente aproximadamente 1:1. La relación de mezcla es preferiblemente tal que los grupos NCO del componente (**K2**) de poliisocianato tiene lugar de manera estequiométrica a los grupos reactivos con NCO, típicamente grupos OH, del componente (**K1**) de polioliol. Si la mezcla no tiene lugar sustancialmente de manera estequiométrica, es decir, con desviaciones de más de 5%, la reacción del componente (**K1**) de polioliol y del componente (**K2**) de poliisocianato no tiene lugar de manera óptima, que conduce a una reducción de las propiedades mecánicas de la composición de poliuretano curada. Esto se aplica en particular a un exceso del componente de polioliol. Si hay un exceso de poliisocianato, esto es también básicamente desventajoso, pero como resultado de la posterior reacción de los grupos isocianato no reaccionados con el agua, por ejemplo, proveniente de la humedad del aire, que posiblemente puede dar como resultado reticulaciones adicionales, los defectos en la estructura de red de poliuretano y las propiedades mecánicas deterioradas resultantes de ellos se pueden compensar al menos parcialmente.

55 El componente (**K1**) de polioliol y el componente (**K2**) de poliisocianato son almacenados por separado entre sí antes de uso y no se mezclan entre sí hasta directamente antes de que se usen. Los componentes están presentes de manera ventajosa en un envase que consiste en dos cámaras separadas de tal manera que el componente (**K1**) de polioliol está en una cámara y el componente (**K2**) de poliisocianato está en la otra cámara. Se llenan con el

componente **(K1)** de polioliol y el componente **(K2)** de poliisocianato las cámaras del envase y se sellan a prueba de aire y agua.

5 Dichos envases preferidos son, por una parte, dobles cartuchos uno al lado del otro o cartuchos coaxiales en que se disponen dos cámaras tubulares adyacentes entre sí o en una con la otra y se sellan a prueba de aire y agua con pistones. Los componentes se pueden presionar fuera del cartucho por el avance de estos pistones. Los lados del tubo opuestos a los pistones se modifican opcionalmente mediante un adaptador de tal manera que las aberturas de la cámara se conectan directamente entre sí en el área de la abertura por una pared de separación. Se une ventajosamente una rosca en el área de la abertura de salida de las cámaras a fin de que se pueda unir firmemente un mezclador estático o un mezclador dinámico. Dichos envases se prefieren especialmente para pequeños usos, en particular para cantidades de carga hasta 1 litro.

15 Para usos mayores, en particular para usos en fabricación industrial el componente **(K1)** de polioliol y el componente **(K2)** de poliisocianato se cargan de manera ventajosa en contenedores o latas de estaño grandes y se almacenan. En este caso, los componentes se prensan con prensas hidráulicas, en particular con placas consecutivas, y se suministran por tuberías a un aparato de mezcla usado habitualmente para adhesivos de dos componentes en fabricación industrial.

Es importante para cada envase que al menos el componente **(K2)** de poliisocianato esté sellado a prueba de aire y agua a fin de que los dos componentes se puedan almacenar durante mucho tiempo, es decir, típicamente más de 6 meses.

20 Resultó que la relación en peso de aceite de ricino **(A0)** a diol **(A1)** aromático alcoxilado es de manera ventajosa 2 o mayor que 2, en particular entre 2 y 3 para las propiedades de la composición de poliuretano de dos componentes.

Resultó además que la relación en peso de la suma en peso de aceite de ricino **(A0)** y diol **(A1)** aromático alcoxilado a la suma en peso de polioliol con 5 a 8 grupos **(A2)** hidroxilo y triol **(A3)** alifático de manera ventajosa tiene un valor de 1,5 – 3,0 para las propiedades de la composición de poliuretano de dos componentes, curada.

25 Resultó además que la relación en peso de diol **(A1)** aromático alcoxilado a la suma en peso de aceite de ricino **(A0)** y polioliol con 5 a 8 grupos **(A2)** hidroxilo y triol **(A3)** alifático de manera ventajosa tiene un valor de 0,1 – 0,5, en particular 0,2 – 0,3 para las propiedades de la composición de poliuretano de dos componentes, curada.

30 La composición de poliuretano de dos componentes es preferiblemente capaz de fluir, pero también puede indicar en particular propiedades tixotrópicas. La composición de poliuretano de dos componentes, curada, presenta gran resistencia mecánica, en particular una resistencia a la tracción (en el presente documento se usa el siempre el valor en la rotura), medido según ISO 527-2 de más de 12 MPa, preferiblemente más de 15 MPa y lo más preferiblemente más de 20 MPa. Sin embargo, esta resistencia a la tracción es típicamente menor que 40 MPa. Además, la composición de poliuretano de dos componentes, curada, presenta un alto módulo E. Es, medido según ISO 527-2, en particular mayor que 1.400 MPa, preferiblemente mayor que 1.500 MPa y lo más preferiblemente mayor que 1.600 MPa. El módulo E de la composición de la invención debería ser, sin embargo, menor que 2.400 MPa, preferiblemente menor que 2.000 MPa.

35 Además, la composición de poliuretano de dos componentes, curada, presenta una cierta cantidad de elasticidad. En particular, la elongación a la rotura, medida según ISO 527-2, es mayor que 2%, preferiblemente mayor que 3%. Sin embargo, esta elongación a la rotura es típicamente menor que 15%.

40 Así, la composición de poliuretano de dos componentes, curada, presenta muy alta resistencia mecánica, que permite que se use la composición de poliuretano de dos componentes como adhesivo para adherencias estructurales.

En otro aspecto la invención se refiere a un método de adhesión que comprende las etapas:

- Mezclar el componente **(K1)** de polioliol y el componente **(K2)** de poliisocianato de una composición de poliuretano de dos componentes como se describió anteriormente con detalle,
- 45 - Aplicar la composición de poliuretano de dos componentes mezclada sobre al menos una de las superficies del sustrato que se tienen que adherir,
- Unir dentro del tiempo abierto,
- Curar la composición de poliuretano de dos componentes.

Estas etapas se toman en la secuencia indicada.

50 La mezcla típicamente tiene lugar mediante mezcladores estáticos o con la ayuda de mezcladores dinámicos. Se tiene que tener cuidado durante la mezcla de que los dos componentes se mezclen tan homogéneamente como sea posible. Si los dos componentes se mezclan de manera incompleta, ocurren desviaciones locales de la relación de mezcla óptima, es decir, sustancialmente de la estequiometría óptima, que presenta como efecto un deterioro de las

propiedades mecánicas de la composición de poliuretano de dos componentes, curada. Para poder también evaluar la calidad de la mezcla visualmente, es ventajoso si el componente **(K1)** de polioliol y el componente **(K2)** de poliisocianato presentan dos colores diferentes que se puedan distinguir fácilmente de manera visual entre sí pero también de la mezcla. Un ejemplo para dicha combinación de color está presente si un componente es negro y el otro blanco. Una buena mezcla está presente si está presente un color gris, homogéneo, y no hay tiras o patrones en gris brillante o gris oscuro o blanco o negro.

La composición de poliuretano mezclada se aplica sobre al menos una de las superficies de la sustancia que se tienen que adherir. El sustrato que se tiene que adherir es preferiblemente un metal, plástico, vidrio o un material de cerámica o un material de fibra de material compuesto. Puede ser que estén presentes dos diferentes sustratos que se tengan que adherir. Es posible que la pareja de unión, es decir, el segundo sustrato, sea idéntico o diferente del primer sustrato.

Así, la aplicación del adhesivo puede tener lugar en la primera y/o en la segunda pareja de unión. Después de la aplicación del adhesivo las parejas de unión se unen dentro del tiempo abierto. El curado de la composición de poliuretano tiene lugar después de la unión.

El sustrato preferido es un plástico, en particular un plástico reforzado con fibra.

Dicho plástico reforzado con fibra es un material de material compuesto que consiste en fibras embebidas en una matriz que consiste en plástico.

Las fibras adecuadas de dichos plásticos reforzados con fibra son fibras seleccionadas de la lista que consiste en fibras inorgánicas, en particular fibras de vidrio y fibras cerámicas y fibras orgánicas. Las fibras orgánicas son preferiblemente fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de nailon, fibras de Plexiglás, fibras de un homo- o copolímero de etileno y/o propileno, fibras naturales, fibras textiles y fibras de carbono. Las más preferidas son las fibras de carbono.

Las fibras pueden ser fibras cortas o fibras largas, fibras o filamentos hilados, de tejido o de no tejido. Además, las fibras pueden ser fibras directas o estiradas. Además, puede ser ventajoso usar fibras que sean diferentes en geometría así como en composición entre sí. Las fibras se usan en particular como tela tejida, tela no tejida o tela de punto o fieltros o vellones o fibras para hilar. Los espacios intermedios presentes aquí entre las fibras se rellenan mediante una matriz de plástico. Las matrices de plástico adecuadas se seleccionan de la lista que consiste en: resina de epóxido, resina de poliéster insaturada, resina de éster vinílico, resina de fenol-formaldehído, resina de ftalato de dialilo, resina de (met)acrilato, poliuretano, aminoresinas, resina de melamina y resina de urea. La resina de epóxido es especialmente preferida como matriz de plástico.

Un sustrato especialmente preferido que se tiene que adherir es una parte del molde a base de fibras de vidrio y/o fibras de carbono en una matriz de poliéster o matriz de poliepóxido. Dichas partes del molde se pueden producir por diferentes procedimientos de una manera conocida a partir de un poliéster - o poliepóxido así como a partir de fibras de vidrio y/o fibras de carbono. Dichas partes de conformación se usan, por ejemplo en la construcción de aviones o para otras partes estructurales que se sometan a gran tensión. Un área especial de aplicación de dichos sustratos adheridos son las palas de rotor para centrales energéticas eólicas. Incluso los métodos de producción para dichas partes del molde son conocidos para el experto en la materia.

Dichas palas de rotor para centrales energéticas eólicas se producen y se endurecen, por ejemplo, en moldes huecos. El molde se construye con frecuencia como un molde semilateral. El lado frente al molde se obtiene en general en una superficie lisa diseñada para que esté lista para uso y el otro lado puede y aún debería normalmente ser trabajado. En una fabricación adicional de las alas dos o más de estos sustratos se adhieren entre sí. Además, las alas se refuerzan de manera mecánica mediante la introducción de una estructura de bastidor del ala. El adhesivo según la invención asegura la conexión de los perfiles de semicarcasa y de la estructura de bastidor del ala. En general, el lado opuesto del molde se usa como el lado que se tiene que adherir. La superficie se debería construir preferiblemente de manera tal que las partes del sustrato que se tienen que adherir presenten una forma aproximadamente ajustada. La superficie proporcionada para la adhesión puede ser rugosa y desigual. No es necesaria una trituración o molienda para una forma especular invertida exacta para la contraparte que se tiene que adherir según la invención. Cuando se usa el adhesivo de la invención tampoco es necesario un pretratamiento de las superficies que se tienen que adherir. Es suficiente una superficie sin polvo y sin grasa para aplicar el adhesivo y no se requiere el uso de imprimaciones.

Una manera de trabajar conocida es que las superficies en el lado exterior de las partes del molde se cubran después de la producción de las partes en el molde con una tela protectora resistente al desgarro. Esta tela se puede extraer de manera directa y completamente antes de la posterior adhesión y proporcionar así una superficie adecuada. Sin embargo, también es posible trabajar dichas superficies de una manera mecánicamente grosera y adaptarlas a la correspondiente contraparte. El adhesivo según la invención se puede aplicar después sobre las superficies del sustrato preparadas de esta manera y exentas de partes sueltas y polvo.

La composición de poliuretano de dos componentes descrita presenta un tiempo abierto que es especialmente idónea para la adhesión de grandes partes que se tienen que unir y/o partes del molde. El tiempo abierto describe el

tiempo dentro del que después de la mezcla de los dos componentes y la posterior aplicación del adhesivo la unión de las partes del sustrato aún es posible antes de que haya reaccionado el adhesivo tanto que ya no pueda acumular un material compuesto adhesivo.

5 Las temperaturas de transición vítrea, medidas según ISO 11357, mayores que 50°C, en particular mayores que 55°C se pueden obtener con las composiciones curadas según la invención.

La composición de poliuretano de dos componentes presenta típicamente un tiempo abierto de más de 60 minutos, en particular de entre 60 minutos y 4 horas a temperatura ambiente y 50% de humedad rel.

10 Una gran ventaja en particular de la presente invención es el hecho de que el tiempo abierto es aún muy prolongado, es decir, al menos 60 minutos incluso con alta humedad, por ejemplo, 70% de humedad relativa. Esto es muy sorprendente para un experto en la materia debido a la conocida reacción de agua e isocianatos.

Esta propiedad permite la realización fiable de uniones de adhesivo de gran área muy independientes de la humedad tal como ocurren, por ejemplo, en naves industriales durante la construcción de palas de rotor para centrales energéticas eólicas. Es importante por supuesto aquí que las propiedades mecánicas no se deterioren demasiado condicionadas por la alta humedad.

15 El método descrito previamente da como resultado un artículo adherido que constituye en particular una pala de rotor adherida para que se use en centrales energéticas eólicas.

20 La composición de poliuretano de dos componentes descrita previamente puede usarse así especialmente como adhesivo, en particular como adhesivo estructural. Ejemplos típicos para aplicaciones de tales adhesivos se encuentran en construcciones, automóviles, vehículos o barcos o centrales energéticas eólicas. Aquí el adhesivo curado es una parte de una estructura de soporte y forma así un importante miembro de unión cuyas propiedades mecánicas estas sujetas a altas exigencias. La presente invención satisface estas altas exigencias extremadamente bien.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos deberían ilustrar la presente invención:

25 Sin embargo, los ejemplos no se deberían considerar como limitantes de la invención.

Las composiciones **1** y **2** así como la **Ref. 1** a **Ref. 5** como ejemplos de referencia citados como ejemplo en la tabla 1 presentan todas el mismo componente **K2**.

30 Para producir el componente **K1** la mezcla de polioli se puso en un disolventador de vacío y se agitó después de la adición de catalizador y agente de secado con exclusión de agua durante 20 minutos a 25°C. Posteriormente, se llenaron cartuchos a prueba de aire y a prueba de agua con estos componentes **K1** de polioli.

En el caso de componente **K2** se llenó con el componente **B1** de poliisocianato un cartucho a prueba de aire y a prueba de agua.

Los componentes **K1** y **K2** se mezclaron con un mezclador estático en la relación en peso de **K1** : **K2** como se explica en la tabla 1 (según una relación NCO / OH de 1:1).

35 Mediciones

Módulo E, resistencia a la tracción y elongación a la rotura.

40 Se mezclaron los componentes **K1** y **K2** mezclados e inmediatamente después de la mezcla se produjeron mancuernas según ISO 527, parte 2, 1B (ISO 527-2) que se curaron durante 24 h a 25°C y posteriormente durante 72 h a 60°C. Después de un tiempo de acondicionamiento de 24 h a 25°C, se midieron según ISO 527-2 el módulo E, la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura de las muestras producidas de esta manera, en una máquina para ensayos de tracción Zwick Z020 a una temperatura de ensayo de 20°C y una velocidad de ensayo de 2 mm/min.

Resistencia a la tracción y al cizallamiento

45 Los componentes **K1** y **K2** mezclados se mezclaron y se aplicaron sobre la primera plaqueta de resina de epóxido reforzada con fibra de vidrio (GRE) y posteriormente inmediatamente o después de 40 ó 60 minutos después de exposición (t_{exp}) la producción de las muestras de resistencia a la tracción y al cizallamiento (poniendo en contacto con la segunda plaqueta de resina de epóxido reforzada con fibra de vidrio, prensada, espesor de adhesivo 2 mm) se continuó a 25°C y 70% de humedad relativa. El adhesivo se curó después durante 24 h a 25°C y posteriormente 50 72 h a 60°C y la resistencia a la tracción y al cizallamiento medida según ISO 527 después de un tiempo de acondicionamiento de 24 h a 25°C.

5 Además, el tiempo de empleo útil así como la temperatura (T_g) de transición vítrea del ejemplo 1 y el ejemplo 2 se midieron según ISO 11,367. Las muestras de resistencia a la tracción y al cizallamiento se produjeron de tal manera que se aplicó el adhesivo mezclado sobre la primera plaqueta y se almacenó con posterioridad durante 40 ó 60 minutos (t_{exp}) después de exposición a 25°C y 70% de humedad relativa hasta que se puso en contacto la segunda plaqueta con el adhesivo para la terminación de las muestras de resistencia a la tracción y al cizallamiento. El adhesivo se curó después 24 h a 25°C y posteriormente 72 h a 60°C y la resistencia a la tracción y al cizallamiento medida después de un tiempo de acondicionamiento de 24 h a 25°C.

Tabla 1. Composiciones y resultados medidos.

Ejemplos		1	2	Ref.1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4	Ref. 5
Componente K1		A1 (GT ³)	A2 (GT ³)	RefA1 (GT ³)	RefA2 (GT ³)	RefA3 (GT ³)	RefA4 (GT ³)	RefA5 (GT ³)
Aceite de ricino	A0	16	16	16	16			16
Bisfenol-A propoxilado (TAG=3)	A1	7	7			21	21	7
Poliéterpoliol a base de sorbitol con 6 grupos hidroxilo (índice de hidroxilo 490 mg de KOH/g)	A2	8	8	8	8	8	8	0
trimetilopropano butoxilado (índice de hidroxilo 260 mg de KOH/g)	A3	6		6		18	18	6
Sovermol® 805	A4	31,3	31,3	31,3	31,3		31,3	31,3
Zeolita (agente de secado)		6	6	6	6	6	6	6
Tiza		22	22	22	22	22	22	22
Ácido silícico pirogénico		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
4,4'-Metileno-bis(2,6-dietilanilina)	PA	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Total		100	94	93	87	78,7	110,0	92
Componente K2		(GT ³)	(GT ³)	(GT ³)	(GT ³)	(GT ³)	(GT ³)	(GT ³)
Desmodur® VKS20F	B1	100	100	100	100	100	100	100
Relación de mezcla K1/K2 [p/p]		100/40	100/38,2	100/37,5	100/35,4	100/47,8	100/46,9	100/32,4
Resistencia a la tracción [MPa]		37,0	36,8	27,9	26,1	25,4	48,2	18,18
Elongación a la rotura [%]		3,5	3,9	9,1	8,5	1,1	2,5	31,5
Módulo E [MPa]		1.707	1.759	1.329	1.194	2.466	2.099	222

(continuación)

t_{exp} : 0 min. (25°C, 70% LF rel. ¹)								
Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa]	12,0	10,4	10,7	16,1	11,8	11,6	15,5	
t_{exp} : 40 min. (25°C, 70% LF rel. ¹)								
Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa]	9,9	8,3	9,0	11,5	4,9	7,7	14,2	
T_{exp} : 60 min. (25°C, 70% LF rel. ¹)								
Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa]	6,9	5,2	5,5	10,9	- ²	3,3	12,0	
T_g [°C]	57	55,5	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴
Tiempo de empleo útil [min.]	63	57	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴	n.g. ⁴
¹ LF rel. = humedad relativa		² no medible, demasiado frágil						
³ GT = partes en peso		⁴ no medido						

La comparación del ejemplo 1 y la **Ref. 1** y **Ref. 2** muestra que la presencia del diol aromático alcoxilado ejerce una influencia significativa sobre la mecánica, es decir, la resistencia a la tracción y el módulo E. Además, la comparación del ejemplo 1 y la **Ref. 3** y **Ref. 4** muestra que por una parte la mecánica se deteriora ya en un clima estándar (25°C, 100% de humedad rel.) por que (por ejemplo) en el caso de la **Ref. 3** la resistencia a la tracción cae en comparación con el ejemplo 1, adicionalmente, en el caso de la **Ref. 3** y **Ref. 4** la elongación a la rotura disminuye mucho, y por otra parte en el caso de la **Ref. 3** y **Ref. 4** el módulo E aumenta claramente si no está presente aceite de ricino en la formulación del componente **K1**, y que, además, en particular en el caso de una larga exposición al agua en el caso de la **Ref. 3** no se pudieron obtener más resultados de medida para la resistencia a la tracción y al cizallamiento de las muestras y los resultados de la medición para la resistencia a la tracción y al cizallamiento de las muestras se deterioraron bruscamente en el caso de la **Ref. 4**. La reacción de los grupos isocianatos con agua ya había progresado, por lo tanto, hasta ahora en el caso de estas muestras después de 60 minutos de exposición al agua que después de una exposición de 60 minutos el tiempo abierto de la **Ref. 3** ya se había excedido. Sin embargo, resultó ya después de 40 minutos de exposición al agua que la **Ref. 3** mostraba valores mecánicos peores de forma masiva que el correspondiente ejemplo 1.

Además, la comparación de los ejemplos 1 y 2 muestra que las propiedades ya excelentes del ejemplo 2 se pueden mejorar más usando un triol alifático.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano de dos componentes que consiste en un componente (K1) de polioliol y un componente (K2) de poliisocianato;

según la cual el componente (K1) de polioliol comprende:

5 aceite de ricino (A0);

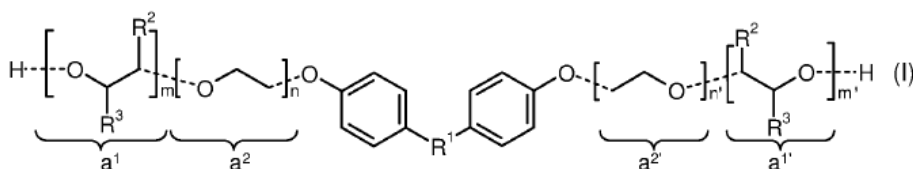
al menos un diol (A1) aromático alcoxilado y

al menos un polioliol con 5 a 8 grupos (A2) hidroxilo,

y según la cual el componente (K2) de poliisocianato comprende al menos un poliisocianato (B1).

10 2. La composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizada por que el diol (A1) aromático alcoxilado es un diol aromático etoxilado y/o uno propoxilado.

3. La composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 2, caracterizada por que el diol (A1) aromático alcoxilado presenta la fórmula (I):



en que R¹ = CH₂, CH(CH₃) o C(CH₃)₂,

15 R² = H y R³ = metilo o R² = metilo y R³ = H y n+n'+m+m' = 1 a 20, en particular n+n'+m+m' = 1 a 8 y las líneas de puntos muestran que la secuencia de los segmentos de alquilenglicol a¹, a^{1'} y a² y a^{2'}, que están conectados entre sí, es variable.

4. La composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 3, caracterizada por que n=n'=0.

20 5. La composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones previas, caracterizada por que el polioliol con 5 a 8 grupos (A2) hidroxilo es un poliéter polioliol a base de un azúcar, en particular de sorbitol.

6. La composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones previas, caracterizada por que la composición de poliuretano de dos componentes contiene además al menos un triol (A3) alifático.

7. La composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones previas, caracterizada por que el triol (A3) alifático es un triol alifático alcoxilado, en particular con un peso molecular entre 500 y 1.000 g/mol.

25 8. La composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones previas, caracterizada por que el componente (K1) de polioliol contiene además al menos una poliamina (PA) en una cantidad de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente 1,5 a 2,5% en peso.

9. La composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones previas, caracterizada por que el poliisocianato (B1) es un poliisocianato aromático.

30 10. La composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones previas, caracterizada por que el componente (K1) de polioliol contiene:

10 – 25% en peso de aceite de ricino (A0),

8 – 15% en peso de diol (A1) aromático alcoxilado

1 – 10% en peso de polioliol con 5 a 8 grupos (A2) hidroxilo,

35 0 – 25% en peso, preferiblemente 7 – 25% en peso de triol (A3) alifático.

11. Un método de adhesión que comprende las etapas:

- Mezclar el componente (K1) de polioliol y el componente (K2) de poliisocianato de una composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 10,

40 - Aplicar la composición de poliuretano de dos componentes mezclada sobre al menos una de las superficies del sustrato que se tienen que adherir,

- Unir dentro del tiempo abierto,

- Curar la composición de poliuretano.

12. El método según la reivindicación 11, caracterizado por que el sustrato que se tiene que adherir es un plástico, en particular un plástico reforzado con fibra.

5 13. El método según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado por que el sustrato que se tiene que adherir es una parte del molde a base de fibras de vidrio y/o fibras de carbono en una matriz de poliéster o matriz de poliepóxido.

14. Un artículo adherido que se adhirió según un método según una de las reivindicaciones 11 a 13.

15. El uso de una composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 10, como adhesivo, en particular como un adhesivo estructural.

10 16. El uso según la reivindicación 15, como un adhesivo para la construcción de palas de rotor para centrales energéticas eólicas.