

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 883**

51 Int. Cl.:

**F03D 1/06** (2006.01) **C08G 18/42** (2006.01)

**B29D 99/00** (2010.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/36** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C09J 175/06** (2006.01)

**C09J 175/08** (2006.01)

**C09K 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11797019 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2655873**

54 Título: **Adhesivo para rellenar juntas o grietas en las palas de rotor para aerogeneradores**

30 Prioridad:

**24.12.2010 EP 10196963**

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

**15.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIND, MARTIN y  
OLSEN, BODIL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 582 883 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 rellenar juntas o grietas en las palas de rotor para aerogeneradores

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al campo de los adhesivos de poliuretano de dos componentes, especialmente de los adhesivos de poliuretano estructurales de dos componentes y, en especial, al campo de pegar y rellenar juntas y grietas en palas de rotor para aerogeneradores.

Estado de la técnica

- 10 Los adhesivos de poliuretano de dos componentes a base de polioles y poliisocianatos ya se emplean desde hace tiempo. Los adhesivos de poliuretano de dos componentes ofrecen la ventaja de que después de la mezcla se endurecen con rapidez, incluso en caso de no subir la temperatura ambiente ("endurecimiento en frío"), por lo que después de poco tiempo ya son capaces de absorber fuerzas más grandes. Sin embargo, para el uso como adhesivos estructurales se formulan a estos adhesivos requisitos importantes en cuanto a resistencias y fuerzas adhesivas, puesto que estos adhesivos constituyen elementos de estructuras portantes. Unas resistencias altas se consiguen normalmente mediante el aumento de la concentración de grupos funcionales y el empleo de polioles o poliaminas de funcionalidad mayor o de poliisocianatos de funcionalidad mayor.

El documento WO 2006/084900 A2 muestra un adhesivo de poliuretano de dos componentes que se puede emplear como adhesivo estructural.

- 20 Especialmente para la construcción de palas de rotor para aerogeneradores, en la que los semicascos de las aspas prefabricados se tienen que pegar a una estructura portante y adicionalmente entre sí, los adhesivos de poliuretano de dos componentes utilizados hasta ahora presentan, sin embargo, el importante problema de que tienen que disponer de un largo tiempo de apertura para que el adhesivo se pueda aplicar en grandes superficies y el proceso de ensamblaje se pueda producir de forma no simultánea. La existencia de un mayor porcentaje de humedad del aire conduce además a una reacción secundaria de los grupos de isocianato en el componente de isocianato con agua. Se consumen grupos de isocianato adicionales que después ya no están disponibles para la estructuración de un poliuretano reticulado. Debido al desarrollo de dióxido de carbono el adhesivo incluso puede formar espuma. Como consecuencia, en caso de un elevado porcentaje de humedad del aire, como el que se suele observar a causa de las particularidades climáticas en el lugar de procesamiento, es posible que se acorte de manera considerable la reacción del adhesivo con la humedad del aire, especialmente el tiempo de apertura así como que empeoren de forma significativa las propiedades mecánicas del adhesivo endurecido.

- 30 El documento WO 2009/080740 A1 describe un adhesivo de poliuretano de dos componentes apropiado para pegar elementos moldeados de fibra y que se caracteriza por la combinación de un diol de poliéster de alto peso molecular, de un poliol altamente funcional, de un poliol altamente funcional, de un poliol hidrófobo y de otras sustancias auxiliares. Sin embargo, estos adhesivos presentan una alta rigidez con valores del módulo E de más de 2'000 MPa, pudiéndose perfeccionar todavía especialmente sus propiedades mecánicas en el sentido de una mejora de su tenacidad mecánica. Al pegar los semicascos de las aspas a la estructura aportante se producen forzosamente juntas. Después de un uso prolongado de la pala de rotor pegada estructuralmente se pueden producir fisuras por tensión en el propio componente o en la zona de las juntas que, en la superficie, se ven como grietas. Para rellenar estas juntas y grietas se tiene que utilizar un adhesivo que disponga, tal como se ha descrito antes, de un tiempo de apertura largo y de una alta resistencia mecánica en combinación con cierta medida de elasticidad en el sentido de un material modificado de forma viscoso-elástica.

Representación de la invención

- 45 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, el de proporcionar composiciones de poliuretano de dos componentes que dispongan, por una parte, de un tiempo de apertura largo y que después de la aplicación sobre un sustrato y después de una exposición prolongada a un clima con un elevado porcentaje de humedad del aire (por ejemplo un 70 % de humedad relativa del aire) se puedan ensamblar (pegar) incluso después de 40 minutos, especialmente todavía después de 60 minutos y que, combinadas en polímeros con cierta medida de elasticidad (alargamiento de rotura del 5 – 15 %), endurezcan con una elevada resistencia a la tracción (> 15 MPa).

- 50 Sorprendentemente se ha podido comprobar que una composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 1 es capaz de resolver este problema.

- 55 Se ha descubierto que, debido a sus propiedades mecánicas, estas composiciones son apropiadas para rellenar ópticamente juntas y grietas de adhesiones estructurales de piezas moldeadas de gran superficie, especialmente de semicascos de palas de rotor, en la construcción de aerogeneradores. En especial se ha comprobado que los adhesivos según la invención presentan un equilibrio especialmente bueno entre el alargamiento de rotura y la resistencia a la tracción en el sentido de un material modificado de forma viscoso-elástica.

Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Las formas de realización especialmente preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Formas de realización de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de poliuretano de dos componentes formada por un componente de poliol (K1) y por un componente de poliisocianato (K2).

El componente de poliol (K1) comprende

Aceite de ricino (A0);

al menos un poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1);

10 aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 150 a 200 mg KOH/g (A2-1)

así como al menos un poliol de poliéter y/o de poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 210 a 300 mg KOH/g (A2-2).

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

15 El prefijo de "poli" en las definiciones de las sustancias como "poliol", "poliisocianato", "poliéter" o "poliamina" indica en el presente documento que la respectiva sustancia contiene formalmente más de uno de los grupos funcionales existentes en su definición por molécula.

Por grietas se definen en el presente documento las fisuras visibles en la superficie de las palas de rotor estructuralmente pegadas.

20 El componente de poliol (K1) comprende aceite de ricino (A0). El aceite de ricino es una materia prima que crece naturalmente y se obtiene de las semillas de la planta de ricino (*Ricinus communis*, planta de eurforbia). El aceite de ricino es esencialmente un triglicérido. El ácido ricinoléico presenta grupos hidroxilo secundarios. Por lo tanto, el aceite de ricino representa un poliol hidrófobo. El aceite de ricino se puede emplear crudo o refinado. Se ha comprobado que el empleo de aceite de ricino con un contenido reducido de ácidos grasos libres (low FFA castor oil) resulta especialmente apropiado. Preferiblemente se emplea aceite de ricino con un contenido de ácidos grasos libres de menos del 5 % en peso, especialmente de entre 1 y 4 % en peso.

25 El empleo de aceite de ricino como producto natural que vuelve a crecer en productos técnicos es ecológicamente muy valioso y, por lo tanto, muy ventajoso.

Es ventajoso que el porcentaje de aceite de ricino (A0) en el componente de poliol (K1) varíe entre un 5 y un 30 % en peso, especialmente entre un 10 y un 25 % en peso, preferiblemente entre un 14 y un 20 % en peso.

30 El componente de poliol (K1) comprende al menos un poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1). Estos polioles altamente funcionales se suelen emplear raras veces como polioles en el sector de los adhesivos dado que tienen un fuerte efecto de reticulación, por lo que en la mayoría de los sistemas provocan fragilidad después del endurecimiento. Especialmente idóneos se consideran alcoholes del azúcar así como polioles basados en alcohol del azúcar que presentan un número correspondiente de grupos OH, especialmente pentosas y hexosas o grupos a base de disacáridos. También se pueden emplear los azúcares correspondientes, pero en especial se trata de alcoholes de azúcares hidrogenados. 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. También se pueden emplear los correspondientes productos de etoxilación y propoxilación con hasta 15 unidades de óxido de alquileno.

40 El peso molecular de estos polioles con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1) puede ser de 120 a 3000 g/mol, en especial de 250 a 2000 g/mol.

También se pueden usar polioles de poliéter. Ejemplos son los productos de transformación de 5 a 6 alcoholes funcionales que se pueden fabricar por transformación con óxido de etileno u óxido de propileno.

45 Otro grupo de polioles de poliéter apropiados son politetrametilenglicoles, especialmente poli(THF)dioles que se pueden fabricar, por ejemplo, por polimerización ácida de tetrahidrofurano. El peso molecular de estos polioles de poliéter oscila generalmente entre 200 y 6000 g/mol, preferiblemente entre 400 y 3000 g/mol.

Los polioles con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1) presentan, debido al elevado número de grupos OH reactivos, una mayor polaridad. Por esta razón se pueden mezclar, al menos en parte, con agua.

50 El poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1) se basa preferiblemente en sorbitol. Con especial preferencia el poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1) presenta sólo grupos hidroxilo secundarios.

Resulta ventajoso que la parte de poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1) sea en el componente de poliol (K1) de entre un 5 y 30 % en peso, especialmente de entre un 0,5 y 20 % en peso, preferiblemente de entre un 1 – 10 % en peso.

El componente de polioliol (K1) comprende al menos un polioliol de poliéter y/o de poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 150 a 200 mg KOH/g (A2-1). Se prefiere un índice OH de 155 a 190 mg KOH/g. Además presenta preferiblemente un peso equivalente OH de 300 a 400 g/eq.

- 5 Como estos polioliol de poliéter y/o poliéster (A2-1) se prefieren productos de transformación de aceite de ricino de resinas de quetona, especialmente los que vende Bayer bajo el nombre de Desmophen® 1150 o Cognis bajo el nombre de Sovermol® 805.

El componente de polioliol (K1) comprende al menos un polioliol de poliéter y/o de poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 210 a 300 mg KOH/g (A2-2). Se prefiere un índice OH de 215 a 270 mg KOH/g. Además presenta preferiblemente una funcionalidad OH de entre 2.5 a 3, preferiblemente de entre 2.6 y 2.9.

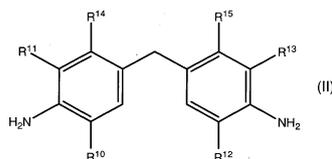
- 10 Como estos polioliol de poliéter y/o poliéster (A2-2) se prefieren productos de transformación de aceite de ricino de resinas de quetona.

Es importante destacar que la presencia tanto de polioliol (A2-1) como de (A2-2) es necesaria para conseguir las propiedades ventajosas, Resulta ventajosa una proporción de peso entre polioliol (A2-1) y (A2-2) entre 8 y 1, especialmente entre 5 y 1.5, preferiblemente entre 2 y 3.

- 15 También se prefiere que el componente de polioliol (K1) contenga al menos una poliamina (PA) en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 2,5 % en peso.

Poliaminas (PA) apropiadas son las poliaminas utilizadas normalmente en la química de poliuretano, especialmente diaminas. Sin embargo, especialmente adecuadas se consideran más bien poliaminas hidrófobas, sobre todo poliaminas aromáticas. Poliaminas (PA) especialmente preferidas con diaminas aromáticas que presentan la fórmula:

20



significando  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  respectivamente H o un grupo alquílico  $C_1$  a  $C_4$  lineal o ramificado, con la condición de que  $R^{11}$  y  $R^{13}$  no signifiquen H al mismo tiempo.  $R^{14}$  y  $R^{15}$  representan respectivamente H o un átomo de cloro.

- 25 Se prefieren especialmente 4,4'-metilenebis-(3-cloro, 2,6-dietil)-anilina, 4,4'-metilenebis(3-cloro-2,6-dietilanilina), 4,4'-metilenebis (2,6- dietilanilina)4-4'-metilenebis(2,6-diisopropilanilina) y 4,4'-metilenebis(2-isopropil-6-metilanilina).

Estas poliaminas aromáticas se prefieren a otras poliaminas aromáticas por tratarse de poliaminas aromáticas toxicológicamente ventajosas.

Se prefiere especialmete la poliamina (PA) 4,4'-metilenebis(2,6-dietilanilina).

- 30 El componente de polioliol (K1) puede comprender además otros componentes. Se emplean ventajosamente catalizadores de endurecimiento. El experto en la materia conoce estos catalizadores para la reacción de poliisocianatos con polioliol, en su caso también para la reacción con poliaminas o agua. A modo de ejemplo de estos catalizadores se indican catalizadores metálicos orgánicos de estaño, cinc y bismuto, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño o aminas terciarias, por ejemplo 1,4-diazobis(2,2,2)octano (DABCO).

- 35 A través de la elección y concentración de poliaminas apropiadas (PA) así como de catalizadores se puede influir ventajosamente en el tiempo de aplicación y en el comportamiento de endurecimiento así como en la viscosidad de la mezcla de componentes (K1 y K2) o en la estabilidad del adhesivo aplicado.

Se prefieren especialmente composiciones de poliuretano de dos componentes con un componente de polioliol (K1) que contenga un:

- 40 10 - 25 % en peso de aceite de ricino (A0);  
 1 - 10 % en peso de polioliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1);  
 1 - 40 % en peso de polioliol de poliéter y/o poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 150 a 200 mg KOH/g (A2-1);  
 1 - 30 % en peso de polioliol de poliéter y/o poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 210 a 300 mg KOH/g (A2-2).
- 45

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

Especialmente apropiados como poliisocianato (B1) son, por una parte, poliisocianatos (B1') que, además de dos o varios grupos de isocianato libres, presentan al menos un grupo de urea o de uretano o de biuret o de uretidion.



del ácido acrílico como del ácido metacrílico. "Ácido (met)acrílico" define tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico.

Por "polioles de poli(met)acrilato" se entienden polímeros que son copolímeros de un éster del ácido (met)acrílico hidroxifuncional y de al menos otro monómero seleccionado de entre el grupo que comprende los monómeros ácido acrílico, ácido metacrílico, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>- alquiléster del ácido acrílico o ácido metacrílico, estírol, viniléster y vinilalcohol. Como éster del ácido (met)acrílico hidroxifuncional se prefieren hidroxietil-(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato e hidroxibutil(met)acrilato.

Estos polioles citados (AB1) presentan preferiblemente un peso molecular medio de 250 a 30'000 g/mol, especialmente de 1'000 a 8'000 g/mol, y son con preferencia dioles o trioles, especialmente con una funcionalidad OH media del orden de 1.6 a 3.

En una variante de realización preferida se emplea una mezcla de polioles (AB1) que consiste en una mezcla de dioles y trioles.

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

El componente de polioliol (K1) y/o el componente de poliisocianato (K2) pueden presentar, además de los componentes ya mencionados, otros que el experto en la materia ya conoce de la química de poliuretano de dos componentes. Éstos pueden estar sólo en uno o en los dos componentes. A modo de componentes adicionales se emplean, por ejemplo, disolventes, suavizantes y/o rellenos como hollines, tizas o talcos, ligantes, especialmente trialcóxisilanos así como agentes tixotrópicos como ácidos silícicos amorfos y secantes como zeolitas.

Como sabe el experto en relación con los adhesivos de poliuretano, en la fabricación de los componentes, especialmente del componente de poliisocianato (K2), hay que prestar atención a que las materias primas estén, en lo posible, libres de agua y que después de su fabricación el componente no entre en contacto con la humedad. Esto se consigue, por una parte, mediante un secado físico o químico de las sustancias de partida así como trabajando bajo gas inerte, normalmente nitrógeno, o trabajando en vacío.

Los componentes (K1, K2) se formulan ventajosamente de manera que la relación volumétrica del componente de polioliol (K1) del componente de poliisocianato (K2) oscile entre 1:3 y 3:1, especialmente entre 1:2 y 2:1. Con especial preferencia esta relación es aproximadamente de 1:1. La proporción de mezcla se elige preferiblemente de modo que la mezcla de los grupos NCO del componente de poliisocianato (K2) se produzca fundamentalmente de forma estequiométrica respecto a los grupos NCO-reactivos, típicamente grupos OH, del componente de polioliol (K1). Si la mezcla no se produce de forma fundamentalmente estequiométrica, es decir, con diferencias superiores al 5 %, no se produce una reacción óptima del componente de polioliol (K1) y del componente de poliisocianato (K2), lo que da lugar a una reducción de las propiedades mecánicas de la composición de poliuretano endurecida. Esto ocurre especialmente en caso de exceso del componente de polioliol. Si existe un exceso de poliisocianato, esto resulta en principio igualmente negativo, pero debido a la reacción posterior del grupo de isocianato no transformado con la humedad procedente, por ejemplo, de la humedad del aire, que en su caso también puede provocar reticulaciones adicionales, se pueden compensar al menos en parte los defectos de la estructura de la red de poliuretano y de las propiedades mecánicas empeoradas.

El componente de polioliol (K1) y el componente de poliisocianato (K2) se almacenan, antes de su aplicación, por separado y sólo se mezclan durante o justo antes de la aplicación. Los componentes se almacenan ventajosamente en un envase formado por dos cámaras separadas, concretamente de manera que el componente de polioliol (K1) se encuentre en una de las cámaras y el componente de poliisocianato (K2) en la otra cámara. El componente de polioliol (K1) y el componente de poliisocianato (K2) se introducen en las cámaras del envase y se cierran impermeables al aire y a la humedad.

Los envases preferidos de este tipo son, por una parte, cartuchos dobles side-by-side o cartuchos coaxiales en los que se disponen dos cámaras tubulares, una al lado de la otra o una detrás de la otra, que se cierran mediante émbolos de forma impermeable al aire y a la humedad. Presionando estos émbolos hacia delante se pueden extraer los componentes del cartucho. Los lados opuestos a los émbolos de los tubos se modifican, en su caso, a través de un adaptador de modo que los orificios de las cámaras en la zona del orificio queden unidas directamente a través de una pared de separación. Ventajosamente se dispone en la zona del orificio de salida de las cámaras una rosca para que se pueda montar de forma estanca una mezcladora estática o una mezcladora dinámica. Estos envases se prefieren especialmente para aplicaciones de cantidades pequeñas, sobre todo para cantidades de hasta 1 litro.

Para aplicaciones de cantidades mayores, especialmente para aplicaciones en la producción industrial, el componente de polioliol (K1) y el componente de poliisocianato (K2) se envasan y almacenan ventajosamente en barriles u hobbocks. En este caso los componentes se extraen por medio de prensas hidráulicas, especialmente a través de placas non stop, y se aportan por medio de los conductos de un equipo de mezcla empleado tradicionalmente para adhesivos de dos componentes en la producción industrial.

Sea cual fuere el envase, lo importante es que al menos el componente de poliisocianato (K2) se cierre de forma impermeable al alre y a la humedad para que los dos componentes se puedan almacenar durante largo tiempo, es decir, normalmente durante más de 6 meses.

La composición de poliuretano de dos componentes es preferiblemente fluida, pero a la vez puede presentar especialmente propiedades tixotrópicas. La composición de poliuretano de dos componentes endurecida presenta una gran resistencia mecánica, especialmente valores elevados de resistencia a la tracción (en este documento se emplea siempre el valor de la tensión en el punto de rotura); medida inmediatamente después del ensamblaje según ISO 527-2, ésta presenta valores de más de 12 MPa, preferiblemente de más de 15 MPa, casi siempre de más de 20 MPa. Sin embargo, normalmente esta resistencia a la tracción es inferior a 40 MPa. La composición de poliuretano de dos componentes endurecida presenta además un alargamiento de rotura, medido según ISO 527-2, de entre un 5 y un 15 %, preferiblemente de entre un 8 y un 12 %.

Por consiguiente la composición de poliuretano de dos componentes endurecida dispone de una resistencia mecánica muy alta, lo que permite emplear la composición de poliuretano de dos componentes como adhesivo para uniones estructurales y para rellenar juntas y grietas de uniones estructurales, especialmente de palas de rotor para aerogeneradores.

En otro aspecto la invención se refiere a un procedimiento para el llenado en arrastre de fuerza de juntas y grietas en un sustrato que comprende los pasos:

- a) mezcla del componente de polioliol (K1) y del componente de poliisocianato (K2) de una composición de poliuretano de dos componentes, tal como se ha descrito anteriormente en detalle;
- b) aplicación de la composición de poliuretano de dos componentes mezclada en la junta a salvar entre dos sustratos o en la grieta a rellenar en la superficie de un sustrato;
- c) endurecimiento de la composición de poliuretano de dos componentes en la junta o en la grieta.

Estos pasos se suceden en el orden indicado.

La mezcla se produce normalmente a través de una mezcladora estática o con ayuda de mezcladoras dinámicas. Al mezclar hay que tener en cuenta que los dos componentes se mezclen del modo más homogéneo posible. Si los dos componentes se mezclan de manera incompleta, se producen diferencias locales en la proporción de mezcla óptima, es decir, fundamentalmente de la estequiometría óptima, lo que da lugar a un empeoramiento de las propiedades mecánicas de la composición de poliuretano de dos componentes endurecida. Para valorar la calidad de mezcla también de forma visual resulta ventajoso que el componente de polioliol (K1) y el componente de poliisocianato (K2) presenten colores distintos que se puedan diferenciar perfectamente entre sí, pero también en la mezcla. Un ejemplo de una combinación cromática de este tipo existe si un componente es negro y el otro blanco. Se obtiene una buena mezcla si el color resultante es un gris homogéneo y si no se observan ni franjas ni dibujos de color gris claro, gris oscuro, blanco o negro.

La composición de poliuretano mezclada se aplica dentro de una junta. Estas juntas se producen forzosamente al pegar piezas moldeadas de gran tamaño. Uno de los motivos son las tolerancias de medidas de sustratos grandes. La composición de poliuretano debe estar en condiciones de llenar la junta lo más posible y de unir las piezas en arrastre de fuerza. Lo mismo se puede decir en relación con el llenado de grietas que después del funcionamiento prolongado de una pala de rotor estructuralmente pegada se pueden ver en forma de grietas en la superficie en el propio componente o en la zona de las juntas debido a la aparición de fisuras por tensión.

La composición se puede introducir a presión en la junta o grieta por medio de una boquilla o de una espátula. Por lo tanto es ventajoso que el adhesivo presente cierta consistencia de forma. No debe ser ni demasiado líquido, pero tampoco demasiado viscoso. Se ha podido comprobar que la composición de poliuretano mezclada resulta óptima si presenta una consistencia pastosa, similar a la de la masilla, si es resistente a la fluencia y se diluye ventajosamente por cizallamiento, es decir, si se puede extender manualmente. Para no tener que utilizar demasiada cantidad de composición de poliuretano mezclada o para no tener que eliminar posteriormente demasiada cantidad de composición de poliuretano mezclada es posible cubrir los bordes de la junta o de la grieta ventajosamente con una cinta o una lámina que se adhiere temporalmente.

El sustrato que forma el hueco a cubrir es preferiblemente un metal, un plástico, un vidrio o una cerámica o un material compuesto de fibras. Puede ser que existan dos sustratos distintos que se tengan que pegar. También es posible que el sustrato de ensamblaje, es decir, el segundo sustrato, sea idéntico al primer sustrato o distinto del mismo.

El llenado se produce normalmente después del endurecimiento del adhesivo empleado para el ensamblaje de los dos sustratos.

Después del endurecimiento de la composición de poliuretano empleada para el llenado, la pieza compuesta, cuyas juntas o grietas se hayan rellenado, se puede reparar mecánicamente. Este trabajo comprende especialmente el esmerilado y lijado. El repaso garantiza la obtención de la forma definitiva, especialmente de la forma espacial óptima. Una forma espacial óptima y un estado de la superficie óptimo son especialmente importantes en la fabricación de palas de rotor para aerogeneradores dado que tienen gran influencia en las propiedades aerodinámicas y, por consiguiente, directamente en el rendimiento de las palas de rotor, por lo que la forma espacial y el estado de la superficie óptimos influyen directamente en la cantidad de energía mecánica e indirectamente en la cantidad de energía eléctrica obtenida del viento. Se trata, por lo tanto, de un importante factor económico y ecológico.

El sustrato preferido es un plástico, especialmente un plástico reforzado con fibras.

Un plástico reforzado con fibras es un material compuesto formado por fibras embutidas en una matriz de plástico.

5 Las fibras idóneas de estos plásticos reforzados con fibras son fibras seleccionadas de entre la lista de fibras inorgánicas, especialmente fibras de vidrio y fibras de cerámica y fibras orgánicas. Preferiblemente se trata, en el caso de las fibras orgánicas, de fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de nilón, fibras de plexiglas, fibras de un homopolímero o copolímero de etileno y/o propilenmo, fibras naturales, fibras textiles y fibras de carbono. Con especial preferencia se trata de fibras de carbono.

10 Las fibras pueden ser fibras cortas o fibras largas, hiladas, tejidas o no tejidas o filamentos. Además pueden ser fibras enderezadas o estiradas. Puede ser ventajoso emplear diferentes fibras, tanto en geometría como en composición. Las fibras se utilizan especialmente como tejidos, cañamazos, géneros de punto, mallas o tejidos no hilados o rovings. Los espacios existentes entre las fibras se rellenan por medio de una matriz de plástico. Las matrices de plástico apropiadas se seleccionan de entre la lista formada por resina epoxi, resina de poliéster insaturada, resina de viniléster, resina de fenol-formaldehido, resina de dialilftalato, resina de (met)acrilato, poliuretano, resina amínica, resina de melamina y resina de urea. Como matriz de plástico se prefiere especialmente resina epoxi.

15 Una pieza moldeada a base de fibras de vidrio y/o de fibras de carbono en una matriz de poliéster o de poliepóxido constituye un sustrato a pegar especialmente preferido. Estas piezas moldeadas se pueden fabricar de forma conocida de poliéster o poliepóxido así como de fibras de vidrio y/o de fibras de carbono por medio de diferentes procesos. Las piezas moldeadas se emplean, por ejemplo, en la construcción de aeronaves, barcos u otros componentes sometidos a grandes cargas mecánicas. Un campo de aplicación especial de los sustratos pegados son las palas de rotor para aerogeneradores. El experto en la materia conoce también estos procedimientos de fabricación.

20 Las palas de rotor para aerogeneradores se fabrican y endurecen, por ejemplo, en moldes huecos. El molde se realiza con frecuencia a modo de molde de medio lado. El lado orientado hacia el molde se obtiene por regla general con una superficie lisa y lista para el uso, el otro lado se puede y se tiene que reparar normalmente. En la fabricación posterior de las alas se pegan entre sí dos o más de estos sustratos. Las alas se refuerzan adicionalmente mediante la incorporación de una estructura portante. El adhesivo garantiza la unión de los perfiles de semicasco y de la estructura portante. Como lado a pegar se emplea generalmente el lado separado del molde. La superficie se configura preferiblemente de manera que las partes a pegar del sustrato presenten aproximadamente una forma de ajuste. La superficie prevista para la unión por adhesión puede ser rugosa y en sí irregular. No es necesario rectificarla o fresarla para obtener una forma exactamente simétrica a la de la contrapieza. Para la aplicación del adhesivo basta con una superficie limpia de polvo y grasa, no siendo necesario que se empleen imprimaciones.

30 Un método de trabajo conocido consiste en cubrir las superficies por el lado exterior de las piezas moldeadas después de la fabricación de las piezas en el molde para su reticulación con un tejido protector resistente a la rotura. Este tejido se puede retirar por completo directamente antes del posterior proceso de adhesión, con lo que se obtiene una superficie apropiada. También es posible mecanizar estas superficies y adaptar la correspondiente contrapieza. Sobre las superficies así preparadas y libres de polvo y de piezas sueltas de los sustratos se puede aplicar después el adhesivo. Las juntas que quedan entre las piezas moldeadas y ensambladas por medio del adhesivo o las grietas se rellenan posteriormente con la composición de poliuretano de dos componentes, tal como se ha descrito antes.

Una composición de poliuretano de dos componentes también se puede emplear perfectamente como adhesivo gracias a sus propiedades mecánicas.

45 El procedimiento de adhesión también constituye uno de los aspectos de la presente invención. Este procedimiento comprende los pasos:

- a') Mezcla del componente de polioliol (K1) y del componente de poliisocianato (K2) de una composición de poliuretano de dos componentes, tal como se ha descrito anteriormente en detalle;
- b') aplicación de la composición de poliuretano de dos componentes mezclada en la junta a salvar entre dos sustratos o en la grieta a rellenar en la superficie de un sustrato;
- 50 c') ensamblaje dentro del tiempo de apertura;
- d') endurecimiento de la composición de poliuretano.

La composición de poliuretano de dos componentes descrita presenta un tiempo de apertura especialmente apropiado para pegar piezas de ensamblaje o piezas moldeadas de gran tamaño o para llenar juntas o grietas de grandes piezas ensambladas o moldeadas. El tiempo de apertura describe el espacio de tiempo dentro del cual es posible ensamblar las piezas del sustrato después de la mezcla de los dos componentes y de su posterior aplicación, antes de que el adhesivo haya reaccionado de modo que ya no sea capaz de producir una unión adhesiva.

Con las composiciones endurecidas según la invención se pueden obtener temperaturas de transición vítrea de más de 50 °C, especialmente de más de 55 °C, medidas según ISO 11357.

5 La composición de poliuretano de dos componentes dispone típicamente, a temperatura ambiente y con un 50 % de humedad relativa del aire, de un tiempo de apertura de más de 60 minutos, especialmente de entre 60 minutos y 4 horas.

Una ventaja especialmente grande de la presente invención es que el tiempo de apertura tenga, incluso en caso de un elevado porcentaje de humedad del aire, por ejemplo del 70 % de humedad relativa del aire, una larga duración, es decir, de al menos 60 minutos. Debido a la conocida reactividad de isocianatos frente al agua, especialmente frente a la humedad del aire, el experto en la materia considera este hecho como muy sorprendente.

10 Esta característica permite pegar grandes superficies o llenar juntas o grietas de grandes piezas moldeadas, como las que se manejan, por ejemplo, en las naves de producción de palas de rotor para aerogeneradores o en la reparación de grietas in situ, y hacerlo de forma fiable y en gran medida con independencia de la humedad del aire. Lógicamente es importante que, debido a la elevada humedad del aire, las propiedades mecánicas no sufran efectos negativos demasiado fuertes.

15 Del procedimiento antes descrito resulta un artículo que representa especialmente una pala de rotor para aerogeneradores.

20 La composición de poliuretano de dos componentes antes descrita se puede utilizar, por lo tanto, perfectamente como adhesivo, especialmente como adhesivo estructural, sobre todo como elemento estructural de transmisión de fuerza, en la construcción de palas de rotor para aerogeneradores. Los ejemplos típicos de las aplicaciones de estos adhesivos se encuentran en edificaciones, automóviles, vehículos, barcos o aerogeneradores. En estos casos el adhesivo endurecido forma parte de una estructura portante y constituye, por lo tanto, un elemento de unión importante a cuyas propiedades mecánicas se formulan grandes requisitos. La presente invención cumple estos requisitos tan elevados.

25 La composición de poliuretano de dos componentes antes descrita está especialmente indicada para ser utilizada como relleno para juntas o grietas, especialmente como material de relleno en arrastre de fuerza en la construcción o reparación de palas de rotor para aerogeneradores.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención: sin embargo, los ejemplos no limitan la invención.

30 Las composiciones 1 y Ref. 1 a Ref. 4 indicadas como ejemplos de referencia en la tabla 1 presentan todas el mismo componente K2.

Para la fabricación de los componentes K1 la mezcla de polioli se preparó en un agitador Dissolver de vacío y se agitó, después de la adición del catalizador y secante, con exclusión de humedad, durante 20 minutos a 25 °C. A continuación estos componentes de polioli K1 se envasaron en cartuchos impermeables al aire y a la humedad.

35 En el caso del componente K2 el componente de poliisocianato B1 se envasó en un cartucho impermeable al aire y a la humedad.

Los componentes K1 y K2 se mezclaron por medio de mezcladoras estáticas en la proporción de peso de K1 : K2 indicada en la tabla 1 (proporción NCO / OH de 1 : 1).

### Mediciones

40 Módulo E, resistencia a la tracción y alargamiento de rotura

Los componentes mezclados K1 y K2 se mezclaron, fabricándose inmediatamente después de la mezcla halterios según ISO 527, parte 2, 1B (ISO 527-2) que se endurecieron durante 24 h a 25 °C y a continuación durante 72 h a 60 °C. Después de un tiempo de acondicionamiento de 24 h a 25 °C se midieron la resistencia a la tracción, el módulo E y el alargamiento de rotura de las piezas de ensayo así fabricadas según ISO 527-2 en una máquina de ensayo de tracción Zwick Z020 a una temperatura de ensayo de 20 °C y a una velocidad de ensayo de 2 mm/min.

45 Resistencia a la tracción y al cizallamiento

Los componentes mezclados K1 y K2 se mezclaron y se aplicaron en la primera plaquita de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio (GRE). Inmediatamente después o después de 40 ó 60 minutos después de la exposición ( $t_{exp}$ ) se coninuó con la fabricación de la pieza para el ensayo de resistencia a la tracción y al cizallamiento a 25 °C y con una humedad relativa del aire del 70 % (contacto con la segunda plaquita de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio, compresión, grosor del adhesivo 2 mm). El adhesivo se endureció posteriormente durante 24 h a 25 °C y después durante 72 h a 60 °C, determinándose la resistencia a la tracción y al cizallamiento según ISO 527 después de un tiempo de acondicionamiento de 24 h a 25 °C.

50

Ejemplos		<b>1</b>	<b>Ref.1</b>	<b>Ref.2</b>	<b>Ref.3</b>	<b>Ref.4</b>
Componente <b>K1</b>		<b>A1</b> (GT <sup>3</sup> )	<b>Ref.A1</b> (GT <sup>3</sup> )	<b>Ref.A2</b> (GT <sup>3</sup> )	<b>Ref.A3</b> (GT <sup>3</sup> )	<b>Ref.A4</b> (GT <sup>3</sup> )
Aceite de ricino	<b>A0</b>	16	16	16	16	
Poliol de poliéter a base de sorbitol con 6 grupos hidroxilo (Índice hidroxilo 490 mg KOH/g)	<b>A1</b>	8	8		8	8
Sovermol® 805	<b>A2-1</b>	31.3	31.3	31.3		31.3
Poliol <sup>2</sup>	<b>A2-2'</b>	13		13	13	13
Zeolita (secante)		6	6	6	6	6
Tiza		22	22	22	22	22
Ácido salicílico pirógeno		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
4,4'-Metilenebis(2,6-dietilnilina)	<b>PA</b>	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
		100	87	92	68.7	84
Componente <b>K2</b>		(GT <sup>3</sup> )	(GT <sup>3</sup> )	(GT <sup>3</sup> )	(GT <sup>3</sup> )	(GT <sup>3</sup> )
Desmodur® VKS20F	<b>B1</b>	100	100	100	100	100
Proporción de mezcla <b>K1/K2</b> [Peso/Peso]		100/40	100/36,4	100/32,1	100/37,3	100/39,5
Resistencia a la tracción [MPa]		21,5	28,2	12,2	25,6	30,8
Alargamiento de rotura [%]		12,6	9,6	49,8	3,4	4,3
Modulo E [MPa]		764	1321	50	1069	1242
<i>T<sub>exp</sub></i> : 0 min. (25°C, 70% HA rel. <sup>1</sup> )						
Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa]		18,1	12,8	13,2	14,8	15,5
<i>T<sub>exp</sub></i> : 40 min. (25°C, 70% HA rel. <sup>1</sup> )						
Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa]		15,2	7,8	12,3	7,6	6,5
<i>T<sub>exp</sub></i> : 60 min. (25°C, 70% HA rel. <sup>1</sup> )						
Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa]		12,0	1,2	11,9	0,6	1,3
<sup>1</sup> HA rel. = humedad relativa del aire						
<sup>2</sup> Poliéster/Poliéter basado en aceite de ricino con índice OH de 220-260 mg KOH/g, funcionalidad: 2.8						
<sup>3</sup> GT= Partes en peso						

5 Tabla 1. Composiciones y resultados de medición.

La comparación del ejemplo 1 y de la ref. 2 demuestra que la ausencia de poliol con 5 a 8 grupos da lugar a una reducción desmesurada de la resistencia a la tracción y a un aumento significativo del alargamiento de rotura. La resistencia a la tracción y al cizallamiento también empeora sorprendentemente de forma considerable.

10 La comparación entre el ejemplo 1 y la ref. 1 muestra la importancia de la existencia simultánea de poliol de poliéter y/o de poliol de poliéster a base de aceite de ricino o de soja (A2-1) y (A2-2). En caso de ausencia de poliol de poliéter y/o de poliol de poliéster a base de aceite de ricino con un elevado índice OH empeora inesperadamente de manera drástica la resistencia a la tracción y al cizallamiento después de tiempos de apertura prolongados, especialmente después de 60 minutos, en aire húmedo.

15 En la ref. 3 y en la ref. 4 también empeora inesperadamente de forma drástica la resistencia a la tracción y al cizallamiento después de tiempos de apertura prolongados, especialmente después de 60 minutos, en aire húmedo.

5 El ejemplo 1 demuestra que con la composición según la invención se puede conseguir, por una parte, un equilibrio compensado entre el alargamiento de rotura necesario para rellenos y la resistencia a la tracción y que, por otra parte, incluso después de una exposición prolongada de la composición de poliuretano aplicada en aire húmedo se puede lograr una estructura fiable de adhesión y una unión positiva en arrastre de fuerza en la capa límite entre el relleno y el sustrato.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de poliuretano de dos componentes formada por un componente de poliol (K1) y por un componente de poliisocianato (K2), comprendiendo
- 5 el componente de poliol (K1)  
aceite de ricino (A0);  
al menos un poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1);  
aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 150 a 200 mg KOH/g (A2-1)
- 10 así como al menos un poliol de poliéter y/o de poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 210 a 300 mg KOH/g (A2-2)  
y comprendiendo  
el componente de poliisocianato (K2) comprende al menos un poliisocianato (B1).
2. Composición de poliuretano de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1) es un poliol que presenta exclusivamente grupos hidroxilo secundarios.
3. Composición de poliuretano de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1) es un poliol de poliéter a base de sorbitol.
- 20 4. Composición de poliuretano de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliisocianato (B1) es un poliisocianato aromático.
5. Composición de poliuretano de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente de poliol (K1) contiene además una poliamina en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 2,5 % en peso.
- 25 6. Composición de poliuretano de dos componentes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente de poliol (K1) contiene:
- 30 10 - 25 % en peso de aceite de ricino (A0);  
1 - 10 % en peso de poliol con 5 a 8 grupos hidroxilo (A1);  
1 - 40 % en peso de poliol de poliéter y/o poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 150 a 200 mg KOH/g (A2-1);  
35 1 - 30 % en peso de poliol de poliéter y/o poliéster a base de aceite de ricino o aceite de soja con un índice OH de 210 a 300 mg KOH/g (A2-2).
7. Procedimiento para rellenar en arrastre de fuerza juntas y grietas en un sustrato que comprende los pasos:
- a) mezcla del componente de poliol (K1) y del componente de poliisocianato (K2) de una composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 6;
- 40 b) aplicación de la composición de poliuretano de dos componentes mezclada en la junta a salvar entre dos sustratos o en la grieta a rellenar en la superficie de un sustrato;
- c) endurecimiento de la composición de poliuretano de dos componentes en la junta o en la grieta.
8. Procedimiento para pegar que comprende los pasos:
- 45 a') mezcla del componente de poliol (K1) y del componente de poliisocianato (K2) de una composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 6;
- b') aplicación de la composición de poliuretano de dos componentes mezclada en al menos una de las superficies de sustrato a pegar;

- c') ensamblaje dentro del tiempo de apertura;
- d') endurecimiento de la composición de poliuretano.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que el sustrato a pegar es un plástico, especialmente un plástico reforzado con fibras.

10. Artículo obtenido por un procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9.

10 11. Artículo según la reivindicación 10, caracterizado por que el artículo es una pala de rotor para aerogeneradores.

12. Empleo de una composición de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6 como adhesivo, especialmente como adhesivo estructural.

15 13. Empleo de una composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 6 como relleno en arrastre de fuerza para juntas y grietas.

14. Empleo según la reivindicación 12 ó 13 como elemento estructural que transmite la fuerza en la fabricación de palas de rotor para aerogeneradores.