

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 620**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012** **E 12195730 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2740750**

54 Título: **Adhesivos basados en poliuretano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center, P.O. Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

CANTEA, GABI

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 647 620 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

Adhesivos basados en poliuretano

5 Campo

La presente descripción se refiere a adhesivos basados en poliuretano. Los adhesivos son adecuados para unir componentes de gran tamaño, incluidos, aunque no de forma limitativa, palas de rotor de aerogeneradores. La presente descripción se refiere también a componentes unidos de forma adhesiva, a métodos de fabricación de adhesivos y a métodos de unión de componentes de gran tamaño.

Antecedentes

Los artículos ligeros se preparan cada vez más uniendo componentes de gran tamaño prefabricados. Son ejemplos la construcción de embarcaciones y palas de rotor para aerogeneradores, que se preparan de forma típica uniendo dos mitades de gran tamaño prefabricadas. Dichos componentes se unen de forma típica utilizando adhesivos. La demanda creciente de eficiencia de costes ha hecho que los tamaños de dichos componentes sean cada vez mayores, lo que requiere que los adhesivos adecuados tengan no solamente las propiedades mecánicas deseadas, sino también tiempos de secado elevados. Los tiempos de secado elevados permiten aplicar los adhesivos a grandes superficies sin que se produzca un curado prematuro, es decir, que se puedan aplicar a grandes superficies en una etapa de proceso única. En el documento de solicitud de patente europea núm. EP 2.222.745, se describe una composición adhesiva basada en poliuretano, que tiene un tiempo de curado elevado y se describe como adecuada para la unión de grandes superficies, como palas de rotor de aerogeneradores.

Sin embargo, una necesidad adicional de un proceso de producción eficiente económicamente implica un flujo rápido de los componentes unidos, lo cual puede lograrse mediante adhesivos que generan rápidamente una fuerza adhesiva suficiente, haciendo posible transferir los artículos unidos a la siguiente posición de la línea de producción poco después de aplicar los adhesivos, proporcionando así una mayor eficiencia económica del proceso productivo.

Sumario

A continuación se proporciona una composición precursora curable para un adhesivo de poliuretano, comprendiendo dicha composición

(a) un componente de isocianato que comprende uno o más isocianatos y

(b) un componente reactivo al isocianato que comprende

(bi) uno o más trioles seleccionados de trioles de poliéter, trioles de poliéster, trioles de poliéter-poliéster y combinaciones de los mismos;

(bii) uno o más tetroles, seleccionados de tetroles de poliéter, tetroles de poliéster, tetroles de poliéter-poliéster;

y en donde dicha composición además comprende un sistema catalizador capaz de catalizar la formación de poliuretanos, en donde el sistema catalizador de curado contiene una combinación de sales de bismuto, cinc y circonio, y en donde la composición se puede curar en condiciones ambientales.

En otro aspecto se proporciona un adhesivo basado en poliuretano que comprende el producto de reacción de la composición curable.

En otro aspecto se proporciona un método de unión de componentes que comprende

(i) aplicar la composición adhesiva curable al menos a una parte de los componentes que se desea unir;

(ii) unir los componentes; y

(iii) curar el adhesivo para proporcionar una unión entre los componentes unidos en condiciones ambientales.

60 Descripción detallada

Antes de entrar a explicar con detalle cualquiera de las realizaciones de esta descripción, se entenderá que la descripción no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y la disposición de los componentes expuesta en la siguiente descripción. Al contrario que el uso de “que consiste”, se entiende que el uso de “que incluye”, “que contiene”, “que comprende” o “que tiene” y sus variaciones abarca los artículos que se indican a continuación y sus equivalentes, así como los artículos adicionales. El uso de “un” o “uno” pretende incluir “uno o más”. Se pretende que cualquier

intervalo numérico enumerado en la presente memoria incluya todos los valores desde el valor inferior al valor superior de este intervalo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de concentración de 1 % a 50 % sea una abreviatura y describa expresamente los valores entre el 1 % y el 50 %, tales como, por ejemplo, 2 %, 40 %, 10 %, 30 %, 1,5 %, 3,9 % y así sucesivamente.

5 Los adhesivos proporcionados por la presente descripción se pueden usar para unir componentes, especialmente componentes basados en resina o componentes que tienen superficies basadas en resina. El adhesivo según la presente descripción puede ser adecuado para unir componentes de grandes dimensiones, por ejemplo, con una longitud superior a aproximadamente 10 m, o superior a aproximadamente 20 m o incluso superior a
10 aproximadamente 40 m, por ejemplo, componentes que tienen una longitud de aproximadamente 20 m a aproximadamente 120 m o de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 m. Los componentes típicos incluyen componentes para la construcción de embarcaciones o palas de rotor para aerogeneradores.

15 Las composiciones adhesivas según la presente descripción tienen un tiempo de secado elevado, lo que permite recubrir grandes superficies con la composición adhesiva en una etapa de proceso. El tiempo de secado describe el tiempo durante el cual la composición adhesiva se puede aplicar a un sustrato, sin pérdida significativa de capacidad adhesiva y sin un aumento significativo de la viscosidad, después de haberla preparado mezclando sus componentes reactivos. Los adhesivos según la presente descripción tienen de forma típica un tiempo de secado de al menos 30 min, más preferiblemente de al menos 40 min o de al menos 50 min en condiciones ambientales (23 °C +/- 3 °C, humedad relativa [HR] del 50 % +/- 10 %).

20 Además de un tiempo de secado elevado, los adhesivos según la presente invención tienen también un tiempo de pegado corto. El "tiempo de pegado" se refiere al tiempo requerido para desarrollar suficiente capacidad de unión (fuerza verde) para mover el artículo unido sin romper la unión, para lo que basta, de forma típica, una fuerza verde de aproximadamente
25 5 MPa. La fuerza verde es la fuerza de unión del adhesivo que no se ha curado por completo. La fuerza de adhesión puede aumentar con el avance de la reacción de curado. Las composiciones adhesivas según la presente invención desarrollan una fuerza verde de al menos 5 MPa (determinada como la resistencia a la cizalla superpuesta), preferiblemente de al menos 6 MPa, en el transcurso de 300 minutos de curado en condiciones ambientales (23 °C +/- 3 °C; 50 % HR +/- 10 %).

30 Los adhesivos (completamente) curados según la presente descripción tienen una fuerza de adhesión de al menos 8 MPa en un intervalo de temperatura de aproximadamente -40 °C a aproximadamente +40 °C, lo que resulta especialmente ventajoso puesto que dicho intervalo de temperatura es el intervalo de temperatura más típico al que se exponen los componentes unidos.

35 De forma típica, los adhesivos de la presente descripción son adhesivos a base de poliuretano y se preparan a partir de una composición precursora. La composición precursora contiene un componente reactivo al isocianato y un componente de isocianato. Dichos componentes reaccionan entre sí para formar adhesivos basados en poliuretano (las composiciones curadas). La composición precursora de forma típica es una composición con dos componentes (2K), lo
40 que significa que los componentes reactivos se mantienen preferiblemente separados entre sí y se mezclan solamente para formar una composición adhesiva curable antes de aplicarlos al sustrato. Las composiciones adhesivas proporcionadas en la presente invención comprenden por lo tanto el producto de reacción de la reacción (de curado) del componente reactivo al isocianato con el componente de isocianato de la composición precursora. Más adelante en la presente memoria se describirán componentes reactivos al isocianato y componentes con funcionalidad isocianato adecuados. Las composiciones precursoras (y los adhesivos resultantes) comprenden además un sistema catalizador de curado. El sistema catalizador de curado contiene una combinación de sales de bismuto, cinc y circonio.

50 Otra ventaja de las composiciones adhesivas según la presente descripción es que la eficacia arriba descrita se puede obtener con componentes reactivos al isocianato que no son aromáticos. Por lo tanto, las realizaciones preferidas de los adhesivos de la presente descripción están esencialmente exentas de componentes reactivos al isocianato aromáticos. "Esencialmente exentas" significa un contenido inferior al 2 % en peso con respecto a la composición total. En algunas realizaciones, hay menos del 1 % en peso y en algunas realizaciones, hay menos del 0,1 % en peso.

55 Los siguientes componentes del adhesivo y su composición precursora se proporcionan en la presente memoria a modo de guía para la preparación de composiciones precursoras que se curarán dando lugar a composiciones adhesivas que tienen las propiedades deseadas arriba descritas.

Componentes de isocianato

60 El componente de isocianato contiene un material con funcionalidad isocianato o mezclas de estos. En algunas realizaciones, el isocianato comprende un poliisocianato. Los poliisocianatos tienen al menos dos grupos funcionales isocianato, de forma típica en la posición terminal de la molécula. Proporcionan uniones uretano cuando se hacen reaccionar con grupos hidroxilo de materiales reactivos al isocianato incluidos, por ejemplo,
65 aunque no de forma limitativa, polieterpoliioles.

Los poliisocianatos pueden ser lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos o una combinación de los mismos. En una realización, la composición está esencialmente exenta de isocianatos aromáticos. Los poliisocianatos preferiblemente tienen de 2 a 4 grupos isocianato por molécula.

5 Los poliisocianatos pueden incluir “prepolímeros”. Dichos “prepolímeros” son productos de polimerización de isocianatos entre sí, por ejemplo, dímeros, trímeros, oligómeros de isocianatos, o productos de reacción de isocianatos con componentes reactivos al isocianato que dan lugar a un producto con funcionalidad isocianato. Los prepolímeros de poliisocianato se pueden obtener mediante la reacción de un poliisocianato, por ejemplo, un isocianato difuncional o “diisocianatos” con compuestos reactivos al isocianato. Los compuestos reactivos al isocianato para la preparación de prepolímeros contienen hidrógenos reactivos que reaccionan con el grupo isocianato del compuesto de tipo isocianato formando una unión entre el isocianato y el compuesto reactivo al isocianato. Dichos hidrógenos reactivos son proporcionados por grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo, los grupos éster y los grupos amino. Los compuestos reactivos al isocianato para formar prepolímeros de poliisocianato son de forma típica bifuncionales, preferiblemente compuestos bifuncionales lineales e incluyen, por ejemplo, dioles, diaminas, diésteres, ésteres de hidroxilo y ésteres de amina. La cadena hidrocarbonada que une los grupos funcionales puede estar interrumpida por uno o más átomos de oxígeno. Por ejemplo, dioles adecuados incluyen éteres de diol o poliéteres de diol y los ésteres adecuados pueden incluir ésteres de oxialquileo o ésteres de polioxialquileo. De forma típica, los compuestos reactivos al isocianato para preparar prepolímeros de poliisocianato tienen de 2 a 20, preferiblemente de 4 a 14, más preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono, que pueden o pueden no estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno. Los compuestos reactivos al isocianato preferidos son alcanodiolos, éteres de alcanodiol y poliéteres de alcanodiol. Los prepolímeros preferiblemente incluyen uno o más enlaces uretano, es decir, el prepolímero se puede obtener mediante la reacción de uno o varios poliisocianatos (de forma típica diisocianatos) y un componente hidroxílico (de forma típica un diol). Preferiblemente, el prepolímero de poliisocianato contiene al menos dos unidades uretano.

25 Los poliisocianatos son preferiblemente diisocianatos aromáticos. Los diisocianatos aromáticos adecuados incluyen, diisocianato de 4,4'-metilendifenileno (MDI), diisocianato de 4,6-di-(trifluorometil)-1,3-benceno, diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de o-xilileno, m-xilileno, y p-xilileno, 4,4'-diisocianatodifeniléter, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de 4,5'-difenilo, 4,4'-diisocianatodibenzilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,2'-dicloro-5,5'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de difenilo, 1,3-diisocianatobenceno, diisocianato de 1,2-naftileno, diisocianato de 4-cloro-1,2-naftileno, diisocianato de 1,3-naftileno, y diisocianato de 1,8-dinitro-2,7-naftileno. Ejemplos de triisocianatos aromáticos adecuados incluyen triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano.

35 Los poliisocianatos adecuados tienen de forma típica un contenido en isocianato del 15-35 %. De forma típica, los poliisocianatos tienen un peso molecular de aproximadamente 600 a aproximadamente 4.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 800 a 2.000 g/mol. Los poliisocianatos adecuados tienen un peso equivalente de aproximadamente 200 a aproximadamente 600. De forma típica, los poliisocianatos según la presente descripción tienen una viscosidad de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 10.000, preferiblemente a aproximadamente 8.000 mPa.s a 25 °C (DIN EN ISO 3219/A.3).

40 De forma típica, los poliisocianatos son prepolímeros que se pueden obtener mediante reacción de uno o más poliisocianatos, preferiblemente diisocianatos, aromáticos, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria con uno o varios compuestos reactivos al isocianato, preferiblemente lineales, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

45 Para preparar prepolímeros, la relación de equivalentes de isocianato del poliisocianato a grupos hidroxilo de los polieterpolioles debería ser preferiblemente superior a aproximadamente 1:1 y puede oscilar de aproximadamente 1,05:1 a aproximadamente 1,5:1.

50 En una realización preferida, el poliisocianato es un prepolímero que utiliza diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) como componente de isocianato, incluido MDI polimérico (incluidos biuret y uretdiona) y prepolímeros basados en MDI. Dichos poliisocianatos son comercializados, por ejemplo, por Bayer Material Science LLC con la designación comercial DESMODUR y por Dow Europe con la designación comercial VORANATE.

55 Componentes reactivos al isocianato

El componente reactivo al isocianato se hace reaccionar con el componente de isocianato para formar el adhesivo basado en poliuretano de la presente descripción.

60 El componente reactivo al isocianato de forma típica contiene una combinación de varios materiales reactivos al isocianato. Como entenderá el experto en la técnica, un material reactivo al isocianato incluye al menos un hidrógeno activo. Los expertos en la técnica química del poliuretano entenderán que para este componente son adecuados materiales muy diversos. Son materiales reactivos al isocianato, por ejemplo, las aminas, los tioles, y los alcoholes. En algunas realizaciones, el material reactivo al isocianato es un material con funcionalidad hidroxilo. Los polioles son una clase de materiales con funcionalidad hidroxilo preferidos ilustrativos utilizados en la presente descripción. Los polioles proporcionan uniones uretano cuando reaccionan con un componente de isocianato, tal como un poliisocianato.

Los materiales reactivos al isocianato adecuados para preparar los adhesivos según la presente descripción comprenden una combinación de diferentes polioles. El material reactivo al isocianato comprende:

(bi) uno o más trioles seleccionados de trioles de poliéter, trioles de poliéster, trioles de poliéter-poliéster y combinaciones de los mismos;

(bii) uno o más tetroles, seleccionados de polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poliéter-poliéster; y

(biii) uno o más polioles con una cantidad de grupos hidroxilo de 5 a 12.

Trioles adecuados según (bi) incluyen de forma típica trioles de poliéter, trioles de poliéster, trioles de poliéter-poliéster y combinaciones de los mismos. En una realización, el componente (bi) contiene una combinación de trioles de poliéter y trioles de poliéster.

Los poliéteres tienen de forma típica un peso molecular de aproximadamente 400 g/mol a aproximadamente 4.000 g/mol, o de aproximadamente 900 g/mol a aproximadamente 2.500 g/mol. El peso molecular puede ser un peso molecular promedio, por ejemplo, un peso molecular promedio en número que se puede determinar, por ejemplo, mediante cromatografía de exclusión molecular. Preferiblemente, los trioles de poliéter contienen al menos uno o al menos dos grupos hidroxilo primarios. "Grupos hidroxilo primarios" significa grupos hidroxilo terminales. Los trioles de poliéter pueden contener uno o más grupos éter de alcano (alquilenoxi). Los grupos éter de alcano contienen de forma típica de 2 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, los trioles comprenden una o más unidades óxido de etileno, unidades óxido de propileno o combinaciones de las mismas. Los poliétertrioles son preferiblemente alifáticos. Generalmente, son también saturados. Los trioles de poliéter pueden ser ramificados, cíclicos o lineales.

Los trioles de poliéster de forma típica incluyen triglicéridos de grupos hidroxilo que llevan ácidos carboxílicos que pueden ser de origen biológico, por ejemplo, aceite de ricino. Por ejemplo, los trioles de poliéster pueden estar basados en ácidos grasos, lo que significa que contienen residuos derivados de ácidos grasos. Los ejemplos incluyen productos de reacción de ácidos grasos epoxidados con alcoholes, o ésteres de glicerol de ácidos grasos de cadena larga que contienen grupos hidroxilo; productos de apertura de anillo y de transesterificación de ésteres de ácidos grasos epoxidados de alcoholes inferiores, es decir, de ésteres metílicos, etílicos, propílicos o butílicos de ácidos grasos epoxidados. Otros ejemplos incluyen trioles de poliéster que se pueden obtener mediante transesterificación de alcoholes polifuncionales tales como, por ejemplo, el producto de adición de óxido de etileno u óxido de propileno sobre glicerol con triglicéridos, tales como, por ejemplo, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de girasol y aceite de lino.

Dichos trioles de poliéster pueden contener una combinación de diferentes alcoholes de poliéster, y también se pueden utilizar mezclas que tienen un número de grupos hidroxilo promedio de aproximadamente 2,5 a 3,4. Los trioles de poliéster de forma típica tienen un peso molecular de aproximadamente 700 a aproximadamente 2.000 g/mol, que puede ser un peso molecular promedio en número.

Los tetroles adecuados según el componente (bii) incluyen tetroles seleccionados de tetroles de poliéter, tetroles de poliéster, tetroles de poliéter-poliéster. Los tetroles son polioles que contienen cuatro grupos hidroxilo por molécula. Los trioles son de forma típica tetroles de poliéter y contienen uno o más grupos éter de alcano (alquilenoxi). Los grupos éter de alcano contienen de forma típica de 2 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, los tetroles de poliéter comprenden una o más unidades óxido de etileno, unidades óxido de propileno o combinaciones de las mismas. Los tetroles son preferiblemente alifáticos y saturados. Pueden ser ramificados, cíclicos o lineales. De forma típica, los tetroles tienen un peso molecular relativamente bajo. Pueden tener en general un peso molecular menor que el de los trioles de poliéter del componente (bi). Por ejemplo, los tetroles pueden tener un peso molecular de aproximadamente 300 a 900 g/mol.

Los polioles adecuados para los componentes (biii) son polioles que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 grupos hidroxilo por molécula, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, pentoles, es decir, polioles que tienen cinco grupos hidroxilo por molécula. Los polioles incluyen polioles seleccionados de polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poliéter-poliéster, siempre y cuando tengan de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 grupos hidroxilo por molécula. Los polioles son alifáticos. Pueden ser lineales, cíclicos o ramificados. Son de forma típica polioles de poliéter y contienen uno o más grupos éter de alcano (alquilenoxi). Los grupos éter de alcano contienen de forma típica de 2 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, los polioles de poliéter comprenden una o más unidades óxido de etileno, unidades óxido de propileno o combinaciones de las mismas. Los polioles, incluidos los polioles de poliéter, son preferiblemente alifáticos y pueden ser ramificados, cíclicos o lineales. Generalmente contienen uno o más de un grupo hidroxilo secundario. Ejemplos típicos de polioles adecuados según el componente (biii) incluyen polioles basados en azúcar, por ejemplo, azúcares o azúcares modificados, por ejemplo azúcares etoxilados. Los ejemplos de polioles basados en azúcar incluyen polioles basados en sorbitol, inositol, manitol, treitol, eritreitol, adonitol, arabitol, ribitol, xilitol, dulcitol, ribosa, xilosa, glucosa, galactosa, manosa, alosa, altrosa, gulosa, idosa, talosa, fructosa, sorbosa, psicosa, glucosamina, galactosamina, sucrosa, lactosa, trehalosa, maltosa, celobiosa, melibiosa, gentiobiosa, rutinosa. De forma típica los polioles basados en azúcar son productos de etoxilación que contienen hasta 15 unidades óxido de etileno.

Otro grupo de polioles de poliéter adecuados para el componente (biii) incluye glicoles de politetrametileno que se pueden obtener, por ejemplo, mediante polimerización ácida de tetrahydrofurano. El peso molecular de los polioles según (biii) puede ser de forma típica de aproximadamente 400 a aproximadamente 3.000 g/mol.

5 De forma típica, los trioles según el componente (bi) están presente en un gran exceso en peso con respecto a los polioles según los componentes (bii) y (biii). Los polioles según el componente (bi), (bii) y (biii) son preferiblemente líquidos a temperatura ambiente (de forma típica tienen un punto de fusión o temperatura de transición vítrea inferior a 23 °C).

En algunas realizaciones, las composiciones están esencialmente libres de dioles aromáticos y/o de poliesterdioles.

10 Los polioles arriba descritos se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica. Los polioles arriba descritos son comerciales e incluyen los comercializados con el nombre de marca DESMOPHEN de Bayer AG, por ejemplo, DESMOPHEN 1145 y DESMOPHEN 1150, y con el nombre de marca SOVERMOL de Cognis GmbH, o con el nombre de marca POLY-G de Arch Chemicals Inc. y con el nombre de marca VORANOL y TERCAROL de Dow Chemicals.

Se entiende que en lugar de polioles solos también se pueden utilizar mezclas de los respectivos polioles.

20 Se entiende también que además del material funcionalizado con hidroxilo arriba descrito en mayor detalle puede haber presentes otros componentes reactivos al isocianato, por ejemplo, materiales funcionalizados con amino que formarían unidades ureauretano. El término poliuretano en la presente memoria incluye la presencia de otras unidades que incluyen unidades poliméricas distintas de las unidades uretano. Sin embargo, la composición reactiva debería contener de forma predominante los polioles de poliéter arriba descritos en detalle (p. ej., al menos un 50 % o al menos un 60 % o al menos un 75 % o al menos un 90 % o al menos un 95 % en peso del material reactivo al isocianato en la composición reactiva debería estar constituido por los polioles de poliéter arriba descritos en mayor detalle).

Catalizadores

30 Las composiciones proporcionadas en la presente memoria además comprenden un sistema catalizador de curado capaz de catalizar la reacción de isocianatos y componentes reactivos al isocianato para formar poliuretanos. El sistema catalizador contiene una combinación de sales de bismuto, cinc y circonio, preferiblemente sales de ácidos orgánicos, incluidos, por ejemplo, carboxilatos. Los catalizadores adecuados son comercializados, ya sean solos o en combinación, por ejemplo, por Shephard Chemical Co, Ohio, EE. UU., con el nombre de marca BICAT. El sistema catalizador puede estar presente en el componente de isocianato, los componentes reactivos al isocianato o en ambos. De forma típica, es parte del componente reactivo al poliisocianato. El sistema catalizador se puede dividir también entre el componente de isocianato y el componente reactivo al isocianato. Por ejemplo, la sal de circonio se puede añadir al componente de isocianato y las sales de bismuto y de cinc se pueden añadir al componente reactivo al isocianato. También es posible proporcionar el sistema catalizador o partes de este o componentes individuales del mismo aparte de los componentes de isocianato y los componentes reactivos al isocianato.

Aditivos

45 Las composiciones precursoras según la presente descripción e incluidos sus adhesivos resultantes pueden contener de forma adicional materiales o aditivos auxiliares. Los aditivos se mezclan preferiblemente de forma íntegra o parcial con el componente reactivo al isocianato. Los aditivos se pueden utilizar en cantidades relativamente pequeñas para modificar las propiedades del adhesivo, por ejemplo, para controlar la viscosidad, la capacidad de humectación, la estabilidad, la formación de burbujas, la duración del período de almacenamiento, el color o la adhesión. Los ejemplos de aditivos incluyen cargas, agentes igualadores, agentes de desaireación, agentes tixotrópicos, estabilizantes, colorantes, desecantes y agentes humectantes.

55 Los ejemplos de estabilizantes incluyen antioxidantes, estabilizantes de UV o estabilizantes de hidrólisis. Los ejemplos típicos incluyen aminas estéricamente impedidas (HALS). Los ejemplos de cargas incluyen, aunque no de forma limitativa, carbonatos cálcicos, talco, mica, dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxidos de aluminio, sulfatos de cinc o dióxidos de silicio. También se pueden utilizar como cargas o pigmentos el negro de carbón, los óxidos de hierro, los óxidos de titanio, los óxidos de cinc. Las zeolitas son ejemplos de desecantes. Los agentes humectantes se pueden utilizar para mejorar la extensibilidad de las composiciones sobre el sustrato, si es necesario. Los agentes igualadores y los agentes de desaireación se pueden añadir para reducir la formación de burbujas o para reducir el hundimiento de las composiciones, si es necesario. Dichos aditivos son conocidos y ampliamente utilizados en la técnica de fabricación de adhesivos basados en poliuretano.

60 Los aditivos pueden comprender de entre aproximadamente 0 a 50 % en peso con respecto al peso total de la composición. Los aditivos pueden estar presentes generalmente en una cantidad de aproximadamente 15 a 35 % en peso.

65 Un componente reactivo al isocianato ilustrativo según la presente descripción comprende

ES 2 647 620 T3

de aproximadamente 40 a aproximadamente 75 % en peso de trioles según el componente (bi);

de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 % en peso de tetroles según el componente (bii);

5 de aproximadamente 0,05 a 5 % en peso de sistema catalizador; y

de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso de aditivos en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total del componente reactivo al isocianato y las cantidades del ingrediente se escogen de modo que la suma de sus porcentajes en peso dé 100 %.

10 La cantidad de componente de isocianato se escoge de forma típica de modo que los grupos isocianato estén presentes en un ligero exceso molar con respecto a los grupos reactivos al isocianato del componente reactivo al isocianato (por ejemplo, en una relación molar de aproximadamente 1,05:1,0 a aproximadamente 1,5:1,0). El sistema catalizador puede formar parte del componente de isocianato y no del componente reactivo, o puede formar parte de ambos. También es posible dividir los componentes de metal individuales del sistema catalizador entre el componente de isocianato y el componente reactivo al isocianato.

15 Otro componente reactivo al isocianato ilustrativo según la presente descripción tiene una composición como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, pero puede además comprender de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 % en peso de polioles según (biii).

20 Las composiciones adhesivas según la presente descripción de forma típica alcanzan una fuerza de adhesión (determinada como resistencia a la cizalla superpuesta) de 5 MPa, preferiblemente de 6 MPa, en el transcurso de 240 minutos o al menos al cabo de 300 minutos en condiciones ambientales (23 °C +/- 3 °C y 50 % HR +/- 10 %) después de aplicar la composición recién preparada. De forma típica, las composiciones curadas tienen un módulo elástico (DIN EN ISO 527) de al menos 900 MPa.

25 Las composiciones curadas de forma típica tienen una resistencia a la cizalla superpuesta de al menos 6 MPa en el intervalo de temperatura de aproximadamente -50 °C a aproximadamente +60 °C o de -45 °C a aproximadamente +55 °C.

30 Métodos de preparación de adhesivos

Los adhesivos curables según la presente descripción se pueden preparar mezclando los componentes reactivos de la composición precursora.

35 El componente reactivo al isocianato se puede preparar mezclando los polioles y a continuación añadiendo los aditivos. Los aditivos sólidos se dispersan o se disuelven de forma típica en la composición constituyendo el componente reactivo al isocianato. La dispersión o disolución se pueden lograr mediante calentamiento. El contenido en humedad de los ingredientes y del componente reactivo al isocianato se debe mantener bajo. El componente de isocianato puede solo contener el isocianato, pero también puede contener aditivos inertes. Los dos componentes reactivos se mantienen separados entre sí y solo se combinan antes de usarlos para formar una composición adhesiva curable. Los adhesivos curables son de forma típica extrudible. Se pueden aplicar mediante una pistola de mezclado 2K (por ejemplo, comercializada por Mixpack, Suiza). Los adhesivos curados se pueden aplicar también como películas o pastas sobre el sustrato, por ejemplo, mediante recubrimiento con rodillos o recubrimiento con cuchillas.

45 Sustratos

50 Los sustratos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, materiales compuestos de fibra-resina. Dichos materiales compuestos incluyen de forma típica fibras inorgánicas u orgánicas, o una combinación de las mismas, incluidas, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, fibras de vidrio y fibras de carbono y fibras inorgánicas y fibras de aramida como fibras orgánicas. Las fibras pueden ser tejidas o no tejidas. Las fibras están incrustadas en una resina o en una combinación de resinas. Las resinas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, resinas epoxi. Dichos materiales compuestos reforzados con fibras son conocidos en la técnica y pueden obtenerse fácilmente de diversos proveedores.

55 Los materiales reforzados con fibra de forma típica son moldeados para formar las partes deseadas de un artículo. Dichas partes pueden ser un componente de una embarcación o un componente de una aeronave. En un ejemplo particular, la parte es un componente de una pala de rotor de un aerogenerador. Las palas de rotor de los aerogeneradores o los componentes de las embarcaciones están hechos de forma típica de materiales compuestos y se fabrican en moldes, de forma típica como mitades iguales. Después de retirarlas de los moldes, las mitades se unen de forma adhesiva. Las superficies a unir pueden tratarse de forma previa mediante lijado para obtener una superficie lista, aunque no es necesario. Es deseable que las superficies estén exentas de polvo. No es necesario llevar a cabo un pretratamiento de la superficie, por ejemplo utilizando imprimaciones. Los componentes de las embarcaciones o de las palas de rotor de aerogeneradores pueden tener una longitud de al menos 40 m, al menos 60 m, por ejemplo, una longitud de

aproximadamente 40 m a aproximadamente 120 m, o de aproximadamente 60 m a aproximadamente 80 m o aproximadamente 100 m.

5 Los adhesivos proporcionados en la presente memoria son especialmente adecuados para unir las mitades de las palas de rotor.

10 Para unir sustratos, se aplica la composición adhesiva curable a al menos uno de los componentes. A continuación, se combinan los componentes y se somete la composición adhesiva a curado para lograr una unión. El curado de las composiciones proporcionadas por la presente invención puede tener lugar en condiciones ambientales. Se puede alcanzar una fuerza verde de al menos 4 MPa (determinada como resistencia a la cizalla superpuesta o LSS) en tan solo 4 horas, de forma típica al menos tras 5 horas de curado en condiciones ambientales (23 °C +/- 3 °C y 50 % de humedad relativa +/- 10 %). Se puede lograr el curado completo en condiciones ambientales en tan solo 24 horas, preferiblemente en 48 horas, pero de forma típica en al menos una semana. La reacción de curado se puede acelerar aplicando calor. Se puede determinar si la reacción de curado se ha completado midiendo la LSS de las muestras a lo largo del tiempo. Si la LSS ya no aumenta, el curado se ha completado.

Ejemplos

20 Abreviaciones

POLY G®73-490: polioliol basado en sorbitol de alta funcionalidad, comercializado por Arch Chemicals Inc., Norwalk, EE. UU., con un promedio en número de grupos hidroxilo de aproximadamente 5 y un peso molecular de 570 g/mol.

25 POLY G® 76-120: Triol de poliéter que contiene aproximadamente un 80 % o grupos OH primarios y un peso molecular de aproximadamente 1.400 g/mol, comercializado por Arch Chemicals Inc., Norwalk, EE. UU. 80 % OH primarios

30 POLY G 540-555: Tetrol de poliéter que tiene un peso molecular de aproximadamente 400 g/mol, comercializado por Arch Chemicals Inc., Norwalk, EE. UU.

SOVERMOL 815: Triol de poliéter ramificado/poliéster, comercializado por BASF AG, Ludwigshafen, Alemania.

35 CASTOR OIL: Aceite vegetal de triglicéridos, comercializado por Mekiro BV, Liverpool, Reino Unido.

BICAT 3184M: Mezcla de catalizador Zn/Bi/Zr comercializado por The Shepherd Chemical Co, Ohio, EE. UU.

40 VORANATE M229: MDI polimérico, equivalente de isocianato 135, comercializado por Dow Europe SA, Meyrin, Suiza.

DESMODUR VKS 20F: es una mezcla de difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de alta funcionalidad (PMDI), comercializado por Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

45 Métodos de ensayo

1. Prueba de la resistencia a la cizalla superpuesta (LSS)

50 La prueba de la resistencia a la cizalla superpuesta (LSS) se determinó en modo de tracción en un modulómetro Zwick 100 kN, según el método de ensayo ISO 4587. Se utilizaron paneles de ensayo de material compuesto de fibra de vidrio de tipo epoxi de 5 mm de espesor (e Vetronit EGS 619 100x25x5 mm de Rocholl).

55 Preparación de muestra: las composiciones adhesivas se aplicaron a un espesor de 1 mm (espesor de línea de unión) sobre el área de solapamiento de los paneles de ensayo. El área de solapamiento de los paneles era de 25 mm x 12,5 mm. Los paneles se sometieron a curado como se indica más adelante. Se llevaron a cabo mediciones de la fuerza de resistencia a la cizalla superpuesta a las temperaturas indicadas en los ejemplos a una velocidad de tracción de 1-2 mm/min. Los valores indicados son promedios de mediciones correspondientes a 10 muestras.

60 2. Tiempo de pegado y fuerza verde

65 Se aplicó el adhesivo a los paneles de ensayo como se ha descrito anteriormente y se dejaron curar durante 4,7 horas a temperatura ambiente (25 °C +/- 3 °C) y a una HR del 50 % (+/- 10), tras lo cual se evaluó la capacidad de adhesión mediante la prueba de resistencia a la cizalla superpuesta como se ha descrito anteriormente. Los valores indicados son promedios de mediciones correspondientes a 10 muestras.

3. Tiempo de secado

Las muestras se aplicaron a paneles de ensayo para determinar la LSS. Los paneles de ensayo no se combinaron y las muestras se dejaron sobre los paneles a temperatura ambiente y a la humedad relativa indicada en las tablas siguientes para diversos períodos después de la preparación del adhesivo. Se combinaron los paneles en intervalos de 5 minutos después de la preparación de los adhesivos hasta un tiempo total de 60 minutos y se sometieron a curado por calor a 40 °C durante 16 horas y se sometieron a ensayo para determinar la resistencia a la cizalla superpuesta. Las muestras mostraron una reducción en la resistencia a la cizalla dependiendo del tiempo transcurrido desde su preparación y antes de la formación de la unión mediante combinación de los paneles de ensayo. El período transcurrido desde la preparación de las muestras hasta que se observó una disminución del 15 % de la resistencia a la cizalla se define como el tiempo de secado.

4. Propiedades mecánicas

Se aplicaron muestras de composiciones de adhesivo recién preparadas a paneles de ensayo y se sometieron a curado en condiciones ambientales (23 °C +/- 3 °C, HR del 50 % +/- 10 %) durante una semana antes de someterlas a ensayo. Las muestras completamente curadas se sometieron a ensayo a 3 temperaturas diferentes: -40 °C, 23 °C y 50 °C según el método ISO 4587 en un modulómetro Zwick.

5. Preparación general de composiciones precursoras

5.a. Componente de isocianato

El isocianato se puede utilizar tal y como se recibe del proveedor y según las instrucciones de este. El isocianato forma la parte A de la composición precursora.

5.b. Componente reactivo al isocianato (componente de polioli)

Los polioles se mezclan utilizando un mezclador de alta cizalla para formar una mezcla homogénea. Se añaden aditivos, si es necesario. Se puede calentar la mezcla, por ejemplo, a una temperatura de 60 a 80 °C durante la adición de los aditivos para lograr una mayor homogeneidad y un mejor secado del sistema. De forma típica se aplica vacío después de cada adición para retirar humedad residual. Debe medirse el contenido en humedad (por ejemplo mediante valoración volumétrica de Karl Fisher) y esta no debería ser superior a 500 ppm. Si el contenido en agua es alto, debe someterse la mezcla a calentamiento al vacío para reducir el contenido en humedad. Esta medida debe repetirse después de cada adición de aditivos de materias primas.

El catalizador se añade en una etapa final, preferiblemente cuando se lleva la mezcla a una temperatura de 60 °C. La mezcla se puede agitar durante 30 min después de añadir el catalizador. El contenido en agua se debe medir y, si es necesario, reducir a menos de 500 ppm. La mezcla resultante forma la parte B del precursor.

6. Preparación de composiciones adhesivas curables a partir de las composiciones precursoras

Se mezcla 1 parte A y 2 partes B en condiciones ambientales en una máquina dosificadora automática 2K para obtener una composición adhesiva.

Ejemplo 1

Se preparó una composición adhesiva curable según el método general descrito en los apartados 5. y 6. anteriores utilizando los ingredientes y las cantidades indicadas en la tabla 1. La composición adhesiva curable se aplicó a paneles de ensayo como se describe en el apartado 1. anterior y se sometieron a ensayo para determinar diversas propiedades. La fuerza verde de las muestras fue de 6,4 MPa (promedio de 3 muestras) tras el curado de las muestras en condiciones ambientales ((23 °C +/- 3 °C, humedad relativa del 50 % +/- 10) durante 5 horas (tiempo de pegado). Se midió la resistencia a la cizalla superpuesta de muestras completamente curadas a 3 temperaturas diferentes como se indica en la tabla 2. Los valores de la resistencia a la cizalla superpuesta se indican también en la tabla 2. El tiempo de secado de las muestras fue de más de 50 minutos, como se muestra en la tabla 3. Para todas las pruebas se utilizaron tres muestras y los resultados de las pruebas indicados son los resultados promediados.

Tabla 1: Ingredientes del ejemplo 1:

Componente de polioliol	Peso (g)	Funcionalidad	Eq.-peso	Eq. 1
Poly G73-490	8,5	5	114,3	0,0874
Poly G76-120	19,54	3	466,6	0,0492
Sovermol 815	19,54	3,3	260,5	0,0882
Poly G540-555	5,8	4	100,9	0,0675
Aceite de ricino	17	3	343,5	0,0582
Aditivos (incluidos 2,3 ppw de M-DEA)	29,4			
Bicat 3184M (catalizador)	0,15			
TOTAL	100			0,3508
Componente-NCO	Peso (g)	Funcionalidad	Eq.-peso	Eq. 2
Voranate M229	49,75	2,7	135,04	0,3684
NCO/OH (eq.2/eq.1)	1,03			
Peso total (g)	149,75			

- 5 Tabla 2: Medición de la resistencia a la cizalla superpuesta (LSS) y del módulo elástico de las muestras completamente curadas

Resistencia a la cizalla superpuesta (LSS) [MPa]	Temperatura de ensayo		
	-40 °C	+23 °C	+50 °C
	18,5	20,5	9,65
Módulo elástico [MPa]		1008	
Fuerza verde (resistencia a la cizalla superpuesta [MPa] tras 5 horas de curado a 23 °C		6,4	

- 10 Tabla 3: Resistencia a la cizalla superpuesta tras diferentes intervalos de tiempo de secado

		Tiempo tras la preparación de los adhesivos en min			
		10	30	50	55
Temperatura	Humedad	LSS en MPa			
23 °C	HR 55 %	20,6	19,73	17,83	17,86
	HR 65 %	20,26	19,4	15,86	15,93

Ejemplos 2-4

- 15 Se prepararon composiciones adhesivas según el ejemplo 1 salvo que se utilizaron catalizadores diferentes. En el ejemplo 2 se utilizó una sal de circonio (BICAT 4130M). En el ejemplo 3 se utilizó un catalizador de cinc (BICAT ZM) y en el ejemplo 4 un catalizador de bismuto (BICAT 8108M).

- 20 El ejemplo 2 dio un tiempo de secado de más de 75 minutos pero la fuerza verde fue insuficiente: al cabo de 5 horas se midió una resistencia a la cizalla superpuesta inferior a 0,6 MPa.

- El ejemplo 3 dio un tiempo de secado de aproximadamente 12 minutos.

- 25 El ejemplo 4 tenía un tiempo de secado de aproximadamente 1 min y una reacción muy exotérmica, lo que hacía inservible la composición.

Ejemplo 5

- 30 Se repitió el ejemplo 1 pero en lugar de usar tetrol de poliéter se utilizó un diol aromático. El módulo elástico determinado según el método DIN EN ISO 527 fue de 581 MPa (promedio de seis mediciones), en comparación con el módulo elástico obtenido del ejemplo 1 que era de 1008 MPa (promedio de seis mediciones). El módulo elástico es una indicación de la resistencia a la cizalla superpuesta. Cuanto mayor sea el módulo elástico, mayor será la resistencia a la cizalla superpuesta de una muestra. El resultado del ejemplo 5 muestra que sustituyendo los dioles con tetroles se puede lograr

una mayor fuerza verde de las composiciones adhesivas en combinación con el sistema catalizador según la presente descripción.

Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo 1 pero en lugar de usar el tetrol de poliéter se aumentó la cantidad de trioles de poliéter. El módulo elástico determinado según el método DIN EN ISO 527 fue de 399 MPa (promedio de seis mediciones), en comparación con el módulo elástico obtenido del ejemplo 1 que era de 1008 MPa (promedio de seis mediciones). El ejemplo 6 muestra que sustituyendo los tetroles con trioles se reducirá la fuerza verde de las composiciones adhesivas.

A continuación se proporciona una lista de realizaciones concretas para ilustrar adicionalmente la presente descripción sin limitar la descripción a las realizaciones concretas abajo indicadas.

1. Una composición precursora curable para un adhesivo de poliuretano, comprendiendo dicha composición
 - (a) un componente de isocianato que comprende uno o más isocianatos y
 - (b) un componente reactivo al isocianato que comprende
 - (bi) uno o más trioles seleccionados de trioles de poliéter, trioles de poliéster, trioles de poliéter-poliéster y combinaciones de los mismos;
 - (bii) uno o más tetroles, seleccionados de tetroles de poliéter, tetroles de poliéster, tetroles de poliéter-poliéster;
 y en donde la composición además comprende un sistema catalizador capaz de catalizar la formación de poliuretanos, en donde el sistema catalizador de curado contiene una combinación de sales de bismuto, cinc y circonio.
2. La composición curable según la realización 1 en donde el triol o los trioles incluyen trioles de poliéster y trioles de poliéter.
3. La composición curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde los trioles de poliéter tienen al menos un grupo hidroxilo primario.
4. La composición curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde los trioles de poliéter tienen al menos un grupo hidroxilo primario y tienen un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 1.400 g/mol.
5. La composición curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde los trioles de poliéster comprenden triglicéridos.
6. La composición precursora curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde el precursor está esencialmente exento de dioles aromáticos.
7. La composición curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde el componente (b) reactivo al isocianato además comprende: (biii) uno o más polioles con una cantidad de grupos hidroxilo de 5 a 12.
8. La composición curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde el componente (b) reactivo al isocianato además comprende: (biii) uno o más polioles con 5 grupos hidroxilo seleccionados de pentoles que tienen un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 1.500 g/mol.
9. La composición precursora curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde el precursor está esencialmente exento de polioles aromáticos.
10. La composición precursora curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores que tiene una relación molar de NCO/OH de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1,5:1.
11. La composición precursora curable según una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde el sistema catalizador es parte del componente (b) reactivo al isocianato.
12. Un adhesivo basado en poliuretano que comprende el producto de reacción de la composición curable según una cualquiera de las realizaciones 1 a 11.

13. Un artículo que comprende al menos un primer componente y un segundo componente, y en donde un adhesivo de la realización 12 está entre el primer y el segundo componente y forma una unión entre el primer y el segundo componente.
- 5 14. El artículo de la realización 13 en donde el primer y el segundo componente tienen una longitud de al menos aproximadamente 40 m.
15. El artículo según una cualquiera de las realizaciones 13 o 14 en donde el artículo es una pala de rotor para un aeogenerador y el primer y el segundo componente son primeras y segundas mitades de la pala de rotor.
- 10 16. Un método de unión de componentes que comprende
- (i) aplicar la composición precursora para un adhesivo de poliuretano según una cualquiera de las realizaciones 1 a 11 al menos a una parte de cada uno de un primer componente y un segundo componente;
- 15 (ii) unir los componentes primero y segundo;
- (iii) curar el adhesivo para formar una unión entre los componentes primero y segundo.
- 20 17. El método de la realización 16 en donde el primer y el segundo componente tienen una longitud de al menos 40 m.
18. El método de la realización 16 en donde el primer y el segundo componente tienen una longitud de al menos 60 m.
- 25 19. El método de la realización 16 en donde el primer y el segundo componente tienen una longitud de al menos 80 m.

REIVINDICACIONES

1. Una composición precursora curable para un adhesivo de poliuretano, comprendiendo dicha composición
 - 5 (a) un componente de isocianato que comprende uno o más isocianatos y
 - (b) un componente reactivo al isocianato que comprende
 - (bi) uno o más trioles seleccionados de trioles de poliéter, trioles de poliéster, trioles de poliéter-poliéster y combinaciones de los mismos;
 - 10 (bii) uno o más tetroles, seleccionados de tetroles de poliéter, tetroles de poliéster, tetroles de poliéter-poliéster;

y en donde la composición además comprende un sistema catalizador capaz de catalizar la formación de poliuretanos, en donde el sistema catalizador de curado contiene una combinación de sales de bismuto, cinc y circonio, y

15 en donde la composición se puede curar en condiciones ambientales.
2. La composición curable según la reivindicación 1 en donde el uno o más trioles incluyen trioles de poliéster y trioles de poliéter.
- 20 3. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde los trioles de poliéter tienen al menos un grupo hidroxilo primario.
4. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde los trioles de poliéter tienen al menos un grupo hidroxilo primario y tienen un peso molecular de 300 a 1.400 g/mol.
- 25 5. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde los trioles de poliéster comprenden triglicéridos.
6. La composición precursora curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el precursor está esencialmente exento de dioles aromáticos.
- 30 7. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el componente (b) reactivo al isocianato además comprende: (biii) uno o más polioles con 5 a 12 grupos hidroxilo.
- 35 8. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el componente (b) reactivo al isocianato además comprende: (biii) uno o más polioles con 5 grupos hidroxilo seleccionados de pentoles que tienen un peso molecular de 300 a 1.500 g/mol.
9. La composición precursora curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el precursor está esencialmente exento de polioles aromáticos.
- 40 10. La composición precursora curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una relación molar de NCO/OH de 0,8:1 a 1,5:1.
- 45 11. Un adhesivo basado en poliuretano que comprende el producto de reacción de la composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.
12. Un artículo que comprende al menos un primer componente y un segundo componente, y en donde un adhesivo de la reivindicación 11 está entre el primer y el segundo componente y forma una unión entre el
- 50 primer y el segundo componente.
13. El artículo de la reivindicación 12 en donde el primer y el segundo componente tienen una longitud de al menos 40 m.
- 55 14. El artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13 en donde el artículo es una pala de rotor para un aeogenerador y el primer y el segundo componente son primeras y segundas mitades de la pala de rotor.
- 60 15. Un método de unión de componentes que comprende
 - (i) aplicar la composición precursora para un adhesivo de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 al menos a una parte de cada uno de un primer componente y un segundo componente;
 - (ii) unir los componentes primero y segundo; y
 - 65 (iii) curar el adhesivo para formar una unión entre los componentes primero y segundo en condiciones ambientales.