

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 528**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/24	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)
C08G 18/36	(2006.01)
C08K 7/14	(2006.01)
C09J 175/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2015 PCT/EP2015/076753**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16096277**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015 E 15794939 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3233950**

54 Título: **Adhesivo de poliuretano bicomponente para pegar piezas moldeadas de fibra**

30 Prioridad:

17.12.2014 DE 102014226277

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

29.03.2019

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**THIELE, LOTHAR;
PÖLITZ, SILVANA;
JURKSCHAT, KLAUS y
ZÖLLER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 706 528 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de poliuretano bicomponente para pegar piezas moldeadas de fibra

5 La invención se refiere a un adhesivo de poliuretano bicomponente (adhesivo PU 2K) que presenta una elevada fuerza adhesiva, así como una temperatura de transición vítrea elevada. Además este adhesivo, en el caso de elevada temperatura ambiente, también debe tener un tiempo de procesamiento suficientemente largo y también pueden pegarse sustratos con superficies irregulares, así como salvar de manera adherente la distancia entre hendiduras o ranuras.

10 Los adhesivos de poliuretano bicomponente a base de polioles y poliisocianatos se conocen ya desde hace mucho tiempo. Los adhesivos PU 2K pueden curarse ventajosamente después de la mezcla de los componentes también a temperatura ambiente ("curado en frío") y por lo tanto ya, después de un breve periodo de curado pueden, absorber rápidamente fuerzas superiores. Para la utilización como adhesivos estructurales, sin embargo, se imponen exigencias elevadas en adhesivos de este tipo con respecto a resistencias y fuerzas adhesivas, dado que los adhesivos de este tipo representan elementos de estructuras de soporte. Se alcanzan resistencia elevadas habitualmente mediante densidades de reticulación elevadas, esto se alcanza con mucha frecuencia mediante el aumento de la concentración de grupos funcionales y la utilización de polioles o poliaminas de funcionalidad superior y poliisocianatos de funcionalidad superior, lo que en el caso de una densidad de reticulación elevada puede llevar a una fragilidad de la junta adhesiva.

25 El documento WO 2002/066572 A1 describe adhesivos PU 2K para materiales derivados de la madera que contienen de 10 a 98 % en peso al menos de un polioli oleoquímico, 1 a 7,5 % en peso al menos de un diol con un número hidroxilo entre 400 a 2000, así como 1 a 7,5 % en peso de un polioli con funcionalidad tres, cuatro o cinco con un número hidroxilo de 200 a 2000 así como coadyuvantes adicionales y una resina, pudiendo reticularse el adhesivo a través de poliisocianatos.

30 El documento WO 2009/080740 A1 da a conocer un adhesivo PU 2K, que se compone de un componente polioli, que contiene de 2 a 30 % en peso al menos de un poliéster diol con un peso molecular de más de 1000 g/mol, 5 a 35 % en peso al menos de un polioli de funcionalidad 3 a 14, 5 a 35 % en peso de polioles hidrófobos, 2 a 65 % en peso aditivos o coadyuvantes adicionales, en donde su suma debe dar como resultado 100 % en peso, así como componente reticulante de poliisocianatos en una relación NCO/OH de 0,9:1 a 1,5:1, presentando el adhesivo reticulado una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor de 50 °C.

35 El documento EP 2468789 A1 describe composiciones PU 2K, que comprenden aceite de ricino, al menos un diol aromático alcoxilado, al menos un polioli con 5 a 8 grupos hidroxilo así como al menos un poliisocianato. Se indica que estas composiciones deben disponer de un "tiempo de exposición" largo (tiempo de exposición al aire) y también tras una exposición más prolongada con respecto a un clima con elevada humedad atmosférica (por ejemplo 70% humedad atmosférica relativa) también pueden pegarse después de 40 minutos, en particular también después de 60 minutos y curarse hasta formar polímeros con elevada resistencia mecánica y de este modo puede producirse una adhesión estructural. Estas composiciones PU 2K son adecuadas para el empleo como adhesivos estructurales, en particular para encolar de semicascos de ala de palas de rotor para aerogeneradores.

45 Los semicascos de ala de palas de rotor para aerogeneradores están contruidos por regla general de sustratos de plástico reforzados con fibra de vidrio y, dado el caso, elementos estructurales de metal. Estos elementos constructivos han de presentar una estabilidad mecánica elevada. Por tanto es deseable que los correspondientes adhesivos puedan absorber igualmente fuerzas correspondientes. Además de la adhesión anteriormente citada de elementos constructivos reforzados con fibra de vidrio para fabricar aspas para aerogeneradores hay un gran número de sectores de aplicación adicionales con exigencias similares en la adhesión de elementos constructivos. Ejemplos para ello son las adhesiones de elementos constructivos reforzados con fibra de vidrio para alas u otras piezas de montaje de aviones o la adhesión de elementos constructivos reforzados con fibra de vidrio en la construcción de botes y construcción de barcos. Las exigencias mecánicas en los elementos constructivos pegados son elevadas. Deben absorberse fuerzas de tracción elevadas. Además los elementos constructivos pegados deben soportar una carga debido a vibraciones permanentes que pueden llegar a una fatiga de material. Además las influencias medio ambientales son considerables, debe garantizarse una elevada estabilidad también en el caso de elevadas oscilaciones de temperatura, así como propiedades constantes en el caso de humedad distinta. Se sabe cómo encolar tales elementos constructivos de forma alternativa con adhesivos epóxicos bicomponente. Estos muestran una resistencia suficiente, pero tienen distintos inconvenientes en el procesamiento. De este modo son necesarias temperaturas de curado elevadas para obtener una resistencia suficiente. Además las superficies de sustrato para la adhesión deben prepararse de manera especial.

60 Existe en particular una demanda de adhesivos que presenten un tiempo de exposición al aire largo y por lo tanto sean especialmente adecuados para la adhesión de grandes superficies y que muestren además en el estado curado bajo diferentes condiciones de climatológicas y de temperatura una estabilidad mecánica suficiente.

65

Página complementaria 2a

El documento WO 2014/076206 da a conocer un adhesivo de poliuretano bicomponente que se compone de un componente poliol que contiene a) 2 a 30 % en peso al menos de un poliol oleoquímico con un peso molecular mayor/igual 500g/mol, b) 5 a 35 % en peso al menos de un poliol funcional 3 a 14, c) 5 a 35 % en peso al menos de un poliol a base de polifenoles etoxilados o propoxilados, d) 0 a 20 % en peso al menos de un poliol adicional, e) 2 a 65 % en peso al menos de un aditivo adicional, donde la suma de a) a e) debe dar como resultado 100 % en peso, así como un componente isocianato que contiene al menos un poliisocianato aromático y al menos un poliisocianato alifático en una relación NCO/OH de 0,9:1 a 1,5:1, presentando el adhesivo reticulado un Tg mayor o igual a 65 °C.

El objetivo de la presente invención es por tanto facilitar un adhesivo con propiedades mejoradas. El adhesivo en el estado curado debe mostrar propiedades físicas y mecánicas muy buenas. El tiempo de curado debe acortarse. Sin embargo el adhesivo debe presentar un tiempo de exposición al aire suficientemente largo, también en el caso de un aumento de la temperatura ambiente y humedad atmosférica elevada, como se dan por ejemplo en zonas subtropicales y tropicales, donde se encuentran temperaturas entre 15 y 50 °C y humedades atmosféricas relativas (RH) entre 0 y 85 %. También bajo estas condiciones debe poder garantizarse una adhesión estable de superficies irregulares. Además las capas de adhesivo reticuladas deben ser insensibles con respecto a la humedad y temperatura ambiente diferente y permanecer estables en sus propiedades mecánicas. El adhesivo curado debe presentar también en climas húmedos una resistencia elevada al envejecimiento. Finalmente el adhesivo debe mostrar una elevada temperatura de transición vítrea tras el endurecimiento. Habitualmente se preparan poliuretanos con temperatura de transición vítrea elevada a partir de polioles alifáticos de cadena corta y poliisocianatos aromáticos, sin embargo estos tienen tiempos de aplicación cortos.

El objetivo se soluciona mediante un adhesivo de poliuretano bicomponente que comprende

I) un componente poliol que contiene al menos un catalizador y

(a) de 2 a 30 % en peso al menos de un poliol oleoquímico con un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 500 g/mol;

(b) de 5 a 35 % en peso al menos de un poliol distinto de (a) con 3 a 14 grupos hidroxilo;

(c) de 5 a 35 % en peso al menos de un poliol distinto de (a) y (b) seleccionado de polifenoles etoxilados y/o propoxilados;

(d) de 1 a 65 % en peso fibras de vidrio o de una mezcla de diferentes fibras de vidrio;

(e) de 0 a 65 % en peso al menos de un aditivo o adyuvante distinto de (a) a (d);

refiriéndose los porcentajes en masa de los componentes (a) a (e) al peso total del componente poliol; así como II) un componente isocianato que contiene poliisocianatos aromáticos y/o alifáticos en una relación NCO/OH de 0,9:1 a 1,5:1;

presentando el adhesivo de poliuretano bicomponente reticulado una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 65°C.

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la adhesión de dos sustratos, preferiblemente seleccionados de sustratos de metal, de plástico y de espuma, materiales compuestos reforzados con fibras y cuerpos de moldeo que contienen fibras, en particular preferiblemente seleccionados de materiales compuestos reforzados con fibras y cuerpos de moldeo que contienen fibras a base de fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras naturales o fibras sintéticas (de polímeros sintéticos), incorporados en una matriz de plástico, en el que inicialmente el adhesivo de acuerdo con la invención de poliuretano bicomponente se aplica sobre la superficie que va a pegarse del primer sustrato y a continuación el segundo sustrato con su superficie que va a pegarse se coloca sobre el primer sustrato.

En las reivindicaciones dependientes se encuentran formas de realización preferidas.

Para la adhesión de acuerdo con la invención son adecuados cuerpos de moldeo conocidos a partir de materiales compuestos reforzados con fibras de alta resistencia. Estos pueden contener por ejemplo fibras de metal, fibras de cerámica, fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras naturales o fibras sintéticas (de polímeros sintéticos) y combinaciones de los mismos. Se prefieren en particular fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras naturales o fibras sintéticas. Ejemplos correspondientes para estas categorías se encuentran en A.R. Bunsell, J. Renard "Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials", CRC Press 2005, ISBN 0750306890.

Ejemplos para fibras sintéticas adecuadas son fibras de poliéster, fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliimida, fibras de poli(met)acrilato, fibras de poliamida, como fibras de poliamida 6, poliamida 6.6 o poliamida (poli(p-fenileno tereftalamida)). Las fibras de cerámica comprenden fibras de cerámica oxídicas y no oxídicas, como fibras de óxido de aluminio, fibras de dióxido de silicio, fibras de basalto, fibras de silicio de carbono. Ejemplos de fibras de metal adecuadas son fibras de acero, acero inoxidable y aluminio. Ejemplos para fibras naturales adecuadas son fibras de madera, fibras de sisal, fibras de lino, fibras de cáñamo, fibras de coco, fibras de banano y

fibras de yute.

5 Estas fibras, preferiblemente en forma de esteras, tejidos, telas no tejidas de fibras paralelas, velos o mechas, se introducen en una matriz de plástico. La matriz de plástico puede componerse por ejemplo de poliésteres, poliepóxidos, poliuretanos, polivinil ésteres, resinas híbridas a base de polivinil ésteres, poliestireno y difenilmetanodiisocianato o resinas híbridas a base de poliésteres instaurados, poliestireno y difenilmetanodiisocianato que reaccionan hasta formar un polímero duroplástico. Tales sustratos reforzados con fibra son conocidos por el experto en la materia. Se utilizan por ejemplo en la construcción aeronáutica, en la construcción de botes o en el caso de otros elementos constructivos con elevada carga mecánica. Un campo de aplicación especial de tales sustratos adheridos son palas para rotores de energía eólica. También los procedimientos de fabricación para tales piezas moldeadas son conocidos. Las palas anteriormente citadas se fabrican por ejemplo en forma huecas y se someten a reticulación. En este sentido el molde con frecuencia está diseñado como molde dividido en dos. El lado dirigido al molde se obtiene en una superficie realizada lista para el uso, lisa, el otro lado puede y habitualmente todavía debe procesarse. En este sentido en la fabricación posterior de las palas deben pegarse entre sí dos o más sustratos. Como lado que debe pegarse se utiliza en general el lado opuesto al molde. La superficie debe estar configurada de modo que las partes de sustrato que han de pegarse presentan aproximadamente un ajuste. La superficie prevista para la adhesión puede ser rugosa e irregular en sí misma. Un rectificado o fresado a una forma exacta inversa para la pieza complementaria que va a pegarse no es necesario según la invención. Sorprendentemente en el uso del adhesivo de acuerdo con la invención no es necesario ningún tratamiento previo de las superficies que van a pegarse. Sin embargo, es ventajosa una superficie esencialmente exenta de grasa para la aplicación del adhesivo. No se requiere aplicar ninguna imprimación.

25 Un modo de trabajo conocido es aquel en el que las superficies en el lado externo de las piezas de moldeo, antes de la fabricación de las piezas en el molde se cubren para la reticulación con un tejido protector resistente al desgarre. Este puede retirarse por completo directamente antes de la posterior adhesión y de este modo dar como resultado una superficie adecuada. No obstante, es también posible desbastar esta superficie y adaptarla a la pieza complementaria correspondiente. Sobre las superficies de los sustratos pretratadas de esta manera y liberadas de partículas sueltas puede aplicarse entonces el adhesivo de acuerdo con la invención.

30 La adhesión de los materiales compuestos reforzados con fibras, en particular para palas para rotores de energía eólica, debe cumplir preferiblemente una serie de requisitos. Así, el adhesivo preferiblemente debe poder aplicarse a de 15 a 50 °C y 0 a 85 % de humedad atmosférica relativa (RH), más preferiblemente a de 20 a 40 °C y 20 a 85 % de RH. El curado puede realizarse preferiblemente a de 60 a 90 °C, en particular preferiblemente a de 70 a 80 °C. La adhesión tiene preferiblemente una resistencia a la tracción y al cizallamiento de al menos 12 MPa. Además, el adhesivo en el estado curado presenta preferiblemente una resistencia a la tracción de al menos 40 MPa, preferiblemente un módulo de elasticidad (módulo de Young) de al menos 2000 MPa, más preferiblemente de al menos 2500 MPa, de manera aún más preferible de al menos 3000 MPa, especialmente preferible de al menos 3500 MPa, de manera más preferible de al menos 4 000 MPa, y preferiblemente un alargamiento de rotura de al menos 1%, también tras el almacenamiento de humedad. La estabilidad dimensional bajo calor debe ascender preferiblemente al menos a 65 °C esto significa que el adhesivo reticulado, es decir curado debe tener una temperatura de transición vítrea de al menos 65 °C.

45 El adhesivo de acuerdo con la invención PU 2K, que cumple los requisitos anteriormente citados es preferiblemente pastoso, pero en este sentido puede mostrar en particular también propiedades tixotrópicas. Comprende un componente polioliol y un componente isocianato. Estos dos componentes se mezclan directamente antes de la aplicación. El componente polioliol debe contener distintos polioles. Por lo tanto, por un lado, debe garantizarse una reticulación suficiente para una adhesión mecánicamente estable, también en caso de carga térmica. Por otro lado, mediante la selección de los diferentes polioles debe garantizarse una hidrofobia suficiente de modo que, durante un procesamiento, con una humedad atmosférica elevada puede aumentar el tiempo de exposición al aire. Además gracias a la hidrofobia del adhesivo se consigue que las capas de adhesivo reticuladas sean más insensibles frente a la humedad y con ello sus propiedades mecánicas también permanezcan estables en gran medida bajo condiciones de clima húmedo y presenten una elevada resistencia al envejecimiento.

55 El prefijo "poli" en denominaciones de sustancias como "polioliol", "poliisocianato", "poliéster" o "poliepóxido" indica en la presente memoria que la sustancia correspondiente formal contiene más de uno de los grupos funcionales por molécula.

60 Por "polioles oleoquímicos" se entienden en esta invención polioles a base de grasas y aceites de origen vegetal o animal como también los equivalentes de producto fabricado mediante petroquímica. Preferiblemente, sin embargo, en este sentido se trata de polioles a base de grasas y aceites de origen vegetal o animal. Es en particular preferible que los polioles sean grasas u aceites de origen vegetal o animal. En este sentido se trata preferiblemente de ésteres de ácidos grasos que contienen grupos hidroxilo, preferiblemente de monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos. En el caso de los ácidos grasos anteriormente citados se trata de ácidos carboxílicos con preferiblemente de 6 a 40, más preferiblemente 8 a 30, de manera especialmente preferible 14 a 26 átomos de carbono. Puede tratarse de ácidos grasos saturados como insaturados. En el caso de los polioles oleoquímicos puede tratarse de grasas y aceites naturales que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo aceite de ricino. Sin

embargo, puede tratarse también de polioles que se preparan a partir de grasas y aceites naturales, como por ejemplo los productos de reacción de sustancias sólidas epoxídicas con alcoholes monofuncionales o polifuncionales o ésteres de glicerol de ácido graso que están sustituidos al menos parcialmente con grupos hidroxilo. Un grupo adicional de los polioles oleoquímicos son productos de apertura de anillo y productos de transesterificación de ésteres del ácido graso epoxídicos de alcoholes inferiores, es decir de metil-, etil-, propil- o butil ésteres de ácido graso epoxídicos. A modo de ejemplo cabe mencionar los productos de apertura de anillo o productos de transesterificación con alcoholes, que llevan de 2 a 4 grupos hidroxilo, en particular los productos de reacción con etilenglicol, propilenglicol, oligómeros de etilenglicol, oligómeros de propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita. Además, pueden utilizarse derivados del dímero del ácido graso, como dímero de dioles del ácido graso. Los productos en el mercados son por ejemplo Sovermol® 320, 650, 750, 760, 805, 810, 815, 818, 819, 860, 908, 1005, 1014, 1055, 1058, 1083, 1092, 1095, 1102, 1111 o 1140. Pueden utilizarse también mezclas de dos o varios de los polioles oleoquímicos anteriormente citados, preferiblemente estos tienen un peso equivalente OH de 150 a 500 g/eq y una funcionalidad OH de 2,3 a 4. Los polioles oleoquímicos están contenidos en el componente polioliol del adhesivo al 2 a 30 % en peso, preferiblemente al 10 a 20 % en peso.

Como polioles con 3 a 14 grupos hidroxilo pueden emplearse por ejemplo productos de etoxilación y/o productos de propoxilación de trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina, pentaeritrita, eritrita, alcoholes de azúcar o alcoholes de azúcar hidrogenado como xilitol, dulcitol, manitol, sorbitol o maltitol, de hidratos de carbono como sacarosa, dextrosa, azúcar invertida, ramnosa, lactosa, trehalosa, maltosa, celobiosa, melibiosa, gentiobiosa, productos de degradación del almidón como hidrolisatos de almidón hidrogenados o su mezclas. Se utilizan preferiblemente productos de etoxilación y/o propoxilación con hasta 15 unidades de óxido de alquileo. La preparación de los polioles de este tipo se describe por ejemplo en el documento WO 2012/134849 A1. Como alternativa pueden utilizarse también los alcoholes de azúcar no alcoxilados. Los polioles con 3 a 14 grupos hidroxilo están incluidos en el componente polioliol del adhesivo a 5 a 35 % en peso, preferiblemente a 15 a 30 % en peso.

Los polioles a base de polifenoles etoxilados y/o propoxilados son por ejemplo bisfenol A, bisfenol B o bisfenol F etoxilados y/o propoxilados. Preferiblemente se emplean productos de propoxilación del bisfenol A que presentan un grado de propoxilación de 2 a 3, en particular preferiblemente de 2. El grado de propoxilación indica cuántas unidades de óxido de propileno en el agente se hacen reaccionar con un bisfenol. Por ejemplo en el caso de un grado de propoxilación de 2 en el agente se hace reaccionar cada grupo fenólico de una molécula de bisfenol solo con un óxido de propileno. Los polifenoles etoxilados o propoxilados están contenidos en el componente polioliol a 5 a 35 % en peso, preferiblemente a 10 a 20 % en peso con respecto al peso total del componente polioliol.

El componente isocianato contiene poliisocianatos aromáticos y/o alifáticos. En una forma de realización preferida el componente isocianato comprende tanto poliisocianatos aromáticos como también alifáticos.

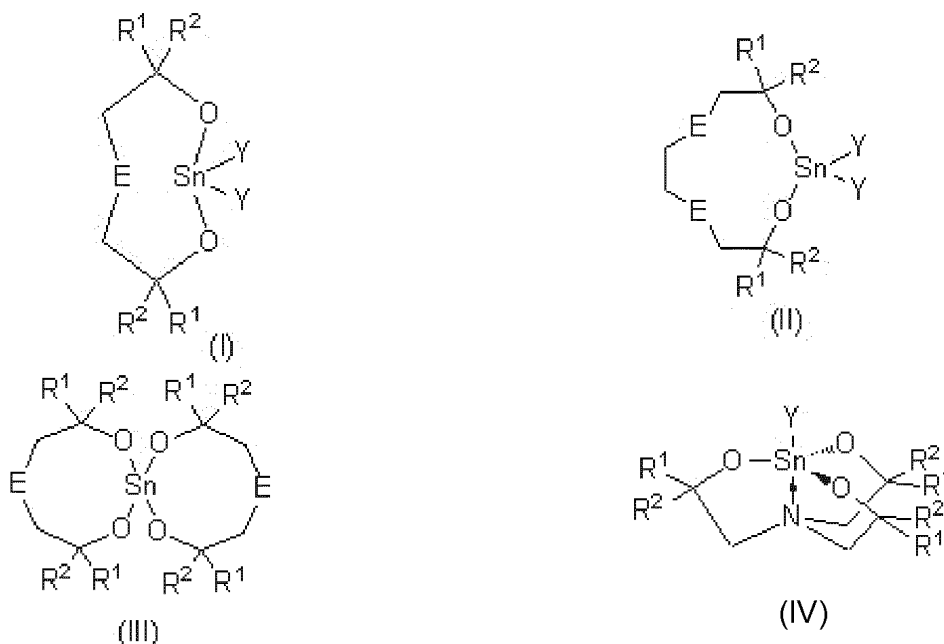
Como poliisocianato aromático del componente isocianato puede utilizarse por ejemplo 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, una mezcla de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, un isocianato polimérico a base de 2,4'-y 4,4'-difenilmetanodiisocianato con una funcionalidad NCO de 2,0 a 3,2 o una mezcla de los difenilmetanodiisocianatos anteriormente citados. En una forma de realización preferida el al menos un poliisocianato aromático está incluido en el componente isocianato del adhesivo al 30 a 80 % en peso, en particular preferiblemente al 35 a 60 % en peso.

Como poliisocianato alifático del componente isocianato puede emplearse por ejemplo tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), trimetilhexan-1,6-diisocianato-2,2,4, trimetilhexan-1,6-diisocianato-2,4,4, 1,12-dodecandiisocianato (C₁₂DI), isoforonadiisocianato (3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, IPDI) así como sus productos de reacción con glicerina, trimetilolpropano o sus productos de trimerización. Preferiblemente se utiliza hexametilendiisocianato trimerizado (HDI), preferiblemente con una funcionalidad NCO de 2,5 a 3,8. En una forma de realización preferida el al menos un poliisocianato alifático está contenido en el componente isocianato del adhesivo al 20 a 70 % en peso, en particular preferiblemente al 30 a 60 % en peso.

Las fibras de vidrio que van a emplearse preferiblemente según la invención son las denominadas "fibras cortas" die también se conocen como "cargas de fibra de vidrio " o "*milled fiber*" (fibra molida). Se caracterizan preferiblemente por un espesor de fibra, es decir un diámetro de fibra, entre 5 y 30 µm y una longitud de fibra entre 50 y 350 µm. Especialmente preferibles son aquellas fibras de vidrio que se han recubierto con un encolante a base de aminosilanos. Ejemplos para los aminosilanos de este tipo son N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxisilano, (3-aminopropil)triethoxisilano, N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)metildimetoxisilano, (3-aminopropil)trimetoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)metildietoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)triethoxisilano, (N-fenilaminometil)metildimetoxisilano, (N-fenilaminometil)trimetoxisilano. El contenido de encolante de las fibras de vidrio secadas asciende en este sentido preferiblemente de 0,2 a 2,0 % en peso con respecto al peso total de las fibras revestidas. El porcentaje de fibras de vidrio en el componente polioliol asciende de 1 a 65 % en peso, preferiblemente de 10 a 50 % en peso, muy preferiblemente 20 a 40 % en peso con respecto al peso total del componente polioliol.

El componente polioliol contiene además al menos un catalizador. Como catalizadores se utilizan preferiblemente catalizadores de metal. Por catalizadores de metal se entienden en la presente invención tales catalizadores que

contienen al menos un átomo de metal como centro catalítico. Se trata en este sentido preferiblemente de los catalizadores de metal habituales, conocidos en la química de poliuretano, como por ejemplo compuestos de hierro o en particular también compuestos de zinc. Ejemplos para ello son compuestos de 1,3-dicarbonil del hierro, como acetilacetato de hierro (III), así como preferiblemente compuestos del zinc de valores 2 o 4, en particular los carboxilatos de Sn(II) o los dialquil-Sn(IV)-dicarboxilatos, como por ejemplo octoato de zinc(II), dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilzinc, diacetato de dioctilzinc, maleato de dibutilzinc. Los catalizadores de metal no contienen en este sentido preferiblemente ningún enlace de metal-carbono. Como catalizadores de metal se prefieren en particular compuestos de zinc, en particular aquellos que no presentan ningún enlace de zinc-carbono. Muy especialmente preferibles son compuestos cíclicos de zinc de las fórmulas I a IV



En las fórmulas I a IV significan

E = -N(R³)-, -O-, -S-, o -C(R³)²-;

R¹, R² = H, alquilo o arilo;

R³ = H, alquilo, arilo o -(CH₂)_nX con n = 1 a 12 y

X = -N(R¹)₂, -OR¹, -SR¹, -P(R¹)₂ o -P(=O)(R⁴)₂;

R⁴ = alquilo, arilo, -O(C₂H₅) o -O-iso(C₃H₇); y

Y = halógeno, preferiblemente Cl, Br, I, -OR¹; -OC(=O)R¹; -SR¹ o -OP(=O)(R⁴)₂;

conteniendo los restos arilo preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono y los restos arilo preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono.

Pueden utilizarse también mezclas de los catalizadores anteriormente citados. Estos se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, en particular preferiblemente de 0,01 a 0,5 % en peso con respecto al peso total del componente polioli.

El adhesivo de acuerdo con la invención PU 2K puede contener adicionalmente uno o varios aditivos o coadyuvantes. Por ellos se entienden sustancias que se añaden para modificar de manera deseada las propiedades del adhesivo, como por ejemplo la viscosidad, el comportamiento de humectación, la estabilidad, la formación de burbujas, la capacidad de almacenamiento o la adherencia, o también adaptar las propiedades de uso al propósito de aplicación. Ejemplos para aditivos o coadyuvantes son cargas, agentes de control de flujo, agentes desaireantes, agentes tixotrópicos, antioxidantes, desecantes, resinas, plastificantes, estabilizadores, reticulantes, colorantes, pastas colorantes o pigmentos. Los aditivos o coadyuvantes se añaden mediante mezcla preferiblemente total o parcialmente al componente polioli, y concretamente en un porcentaje en masa de 0 a 65 % en peso, preferiblemente de 1 a 50 % en peso, muy preferiblemente de 2 a 40 % en peso, en particular preferiblemente de 4 a 30 % en peso con respecto al peso total del componente polioli. Sin embargo el componente isocianato puede contener igualmente aditivos o coadyuvantes, como por ejemplo agentes tixotrópicos y / o desecantes, siempre y cuando estos no reduzcan la estabilidad de almacenamiento del componente isocianato.

Como estabilizadores adecuados en el sentido de esta invención han de entenderse antioxidantes, estabilizadores UV o estabilizadores de hidrólisis. Ejemplos para ello son los fenoles y/o tioéteres impedidos estéricamente habituales en el mercado y/o benzotriazoles sustituidos y/o aminas del tipo "HALS" (*Hindered amine Light Stabilizer*, estabilizadores de luz de amina impedida).

En el caso de las resinas puede tratarse de resinas naturales o de resinas sintéticas. Ejemplos para ello son goma laca, colofonia, resinas de *tall oil*, resinas balsámicas o resinas de raíz, resinas de hidrocarburo, de terpeno, de cumarona-indeno, de furano, resina alquídica, resina de éster de glicol, resina de urea, de melamina, de poliamida, en particular también resinas de aldehído, resina cetónica o resinas fenólicas. Las resinas tienen en general un punto de fusión bajo y son ventajosas, entre otros, para una mejor compatibilidad de los componentes. Una forma de realización especial utiliza resinas que contienen grupos hidroxilo, en particular aquellas con varios grupos hidroxilo. Entonces estas pueden reaccionar también con los isocianatos. En una forma de realización preferida la cantidad puede ascender entre 5 a 30 % en peso con respecto al peso total del componente polioliol.

Como cargas son adecuados en particular frente a los isocianatos compuestos inorgánicos no reactivos. Ejemplos para cargas y pigmentos adecuados son creta natural, molida, creta precipitada, baritina, talco, mica, negro de carbono, dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxido de aluminio, óxido de zinc, sulfato de zinc y/o dióxido de silicio. Como carga pueden estar contenidos también polvos de absorción de agua, por ejemplo seolita. Las cargas tienen un tamaño de partícula de 1 a 200 μm , en particular de 1 a 50 μm , pero puede tratarse también de pigmentos a nano escala. La cantidad de las cargas y pigmentos asciende preferiblemente a 60 % en peso, especialmente preferiblemente de 5 a 40 % en peso con respecto al peso total del componente polioliol. La cantidad de las cargas influye en la dureza del adhesivo reticulado. Igualmente a través de la cantidad y de la selección de la carga puede influirse en la viscosidad.

Los aditivos o coadyuvantes se seleccionan preferiblemente de modo que no reaccionan con los isocianatos, en particular no en la duración en el tiempo de la reacción de reticulación. En particular no deben añadirse esencialmente ningún aditivo o coadyuvante que fomentan una formación de burbujas en el adhesivo PU 2K, como por ejemplo ácidos carboxílicos. El adhesivo de acuerdo con la invención PU 2K no debe presentar además preferiblemente en esencia ningún disolvente inorgánico, volátil por ejemplo a temperaturas hasta 120°C. Tampoco deben estar presentes esencialmente plastificantes.

Por "esencialmente no presente" o "esencialmente no contenido" o "esencialmente no añadido" se entiende en el marco de la presente invención que el porcentaje del componente en cuestión asciende a menos de 2 % en peso, preferiblemente menos de 1 % en peso, más preferiblemente menos del 0,5 % en peso, especialmente preferiblemente 0 % en peso con respecto a la cantidad total del adhesivo PU 2K.

La relación NCO/OH, es decir la relación molar de los grupos isocianato contenidos en el componente isocianato con respecto a los grupos OH contenidos en el componente polioliol, se sitúa por regla general en la zona de equivalencia, donde con vistas a una humedad posiblemente presente en la superficie puede ser conveniente un escaso excedente de grupos isocianato. La relación NCO/OH se sitúa preferiblemente entre 0,90:1 y 1,5:1, en particular entre 1,0:1 y 1,3:1.

Para la fabricación del adhesivo de acuerdo con la invención PU 2K se fabrica inicialmente el componente polioliol. Para ello los polioliolos pueden mezclarse dado el caso mediante calentamiento. A continuación es ventajoso dado el caso disolver los porcentajes sólidos en la mezcla, si esto fuera posible. Después los aditivos o coadyuvantes se añaden mediante mezcla y se dispersan. En este sentido el contenido de humedad debe mantenerse bajo. Por ejemplo puede reducirse el agua mediante el uso de tamices moleculares. Los aditivos o coadyuvantes inertes pueden también añadirse mediante mezcla parcialmente al componente isocianato. El componente polioliol y el componente isocianato se almacenan por separados hasta su aplicación. Para la aplicación estos dos componentes se mezclan entre sí de manera conocida y la mezcla se aplica sobre al menos uno de los sustratos que van a pegarse.

El adhesivo de acuerdo con la invención PU 2K debe ser en la temperatura de procesamiento, es decir entre 10 a 40°C, preferiblemente de líquido a pastoso, en particular preferiblemente pastoso. Debe poder aplicarse preferiblemente como película o como cordón y en este sentido no fluir hacia abajo desde el sustrato. En una forma de realización especialmente preferida el adhesivo de acuerdo con la invención PU 2K es tixotrópico.

Dado que con frecuencia deben pegarse grandes superficies y con el fin de hacer posible una orientación exacta de las partes de sustrato que va a pegarse es necesario un largo tiempo de exposición al aire. En una forma de realización preferida se alcanza un tiempo de exposición al aire de más de 50 min. Por tiempo de exposición al aire se entiende el espacio de tiempo que queda después de la mezcla completa del adhesivo 2K hasta el procesamiento adecuado, antes de que la consistencia del adhesivo PU 2K se haya modificado mediante la reacción que ha de utilizarse de modo que una aplicación, ya no puede alcanzarse el flujo sobre el sustrato y una buena adhesión. En este sentido puede tener lugar la modificación de la composición de adhesivo mediante reacciones de reticulación intencionadas, en el tiempo de exposición al aire sin embargo pueden influir también reacciones secundarias negativamente. Bajo condiciones de laboratorio puede determinarse para calcular el tiempo de exposición al aire, el denominado tiempo de aplicación. En este sentido el tiempo de aplicación es el espacio de tiempo entre mezcla completa de los componentes y el comienzo de la formación de hilos de la mezcla de adhesivo.

Ha demostrado ser sorprendente en los adhesivos PU 2K que contienen catalizador de acuerdo con la invención que el efecto de catalizador se refuerce mediante las fibras de vidrio. Esto es especialmente significativo para adhesivos

PU 2K con alifáticos isocianatos, dado que los isocianatos alifáticos en comparación con isocianatos aromáticos muestran con frecuencia una reactividad más reducida y los adhesivos PU 2K por tanto presentan con frecuencia tiempos de curado muy largos. Si se requieren además tiempos de aplicación o tiempos abiertos largos, entonces se utilizan preferiblemente a temperatura ambiente catalizadores o sistemas de catalizador no reactivos o poco reactivos que se activan en caso de aumento de temperatura, como por ejemplo combinaciones de compuestos de zinc y complejantes. Los complejantes o agentes quelantes en el sentido de esta invención son compuestos que están capacitados para la formación de complejos, preferiblemente para la complejación o enmascaramiento del zinc.

Ejemplos para complejantes de este tipo son tropolona, maltol, etilmaltol, 3-hidroxiflavona, ácido salicil-hidroxi, N,N'-bis(salicilideno)etilendiamina, ácido kójico, 8-hidroxiquinolina, acetilacetona, acetoacetato de etilo, acetato de éster del ácido gálico, ácido dehidroacético, 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona, ditizona o tanino. Agentes quelantes y catalizadores a base de zinc se emplean preferiblemente en una cantidad total de 0,01 hasta aproximadamente 5 % en peso con respecto al peso total del componente polioli.

Procedimiento de medición

Los datos de peso molecular indicados en la presente memoria se refieren, a menos de que se indique lo contrario, al peso molecular promedio en número (Mn). Los datos de peso molecular se refieren en este sentido, a menos de que se indique lo contrario, a valores tal como pueden obtenerse mediante cromatografía por permeación en gel (GPC) según la norma DIN 55672-1 (2007) con THF como eluyente frente a un estándar de poliestireno.

Las temperaturas de transición vítrea indicados en la presente memoria se determinan, a menos de que se indique lo contrario, mediante análisis térmico diferencial dinámico (*differential Scanning Calorimetry* – DSC (calorimetría diferencial de barrido) según la norma EN ISO 11357-2 (2014).

Las resistencias a la tracción y al cizallamiento indicadas en la presente memoria se determinan, a menos de que se indique lo contrario, según la norma DIN EN 1465 (2009).

Los módulos de elasticidad (módulos de Young) indicados en la presente memoria, alargamientos de rotura y resistencias a la tracción se determinan, a menos de que se indique lo contrario, según la norma DIN EN ISO 527-2 (2012).

Por la funcionalidad NCO de un compuesto se entiende en la presente memoria el número promedio de grupos NCO por molécula. La funcionalidad NCO se calcula a partir del peso molecular promedio en número y el contenido de NCO del compuesto. El contenido de NCO, a menos de que se indique lo contrario, se determina según la norma DIN EN ISO 11909 (2007). El cociente del peso molecular promedio en número y de la funcionalidad NCO da como resultado el peso equivalente NCO del compuesto.

Por la funcionalidad OH de un compuesto ha de entenderse la funcionalidad OH promedio. Indica el número promedio de grupos hidroxilo por molécula. La funcionalidad OH promedio de un compuesto se calculará sobre la base del peso molecular promedio en número y del número hidroxilo. El número hidroxilo de un compuesto se determina, si no se indica lo contrario, según la norma DIN 53240-1 (2012). El cociente del peso molecular promedio en número y de la funcionalidad OH da como resultado el peso equivalente OH del compuesto.

El tiempo de exposición al aire se evalúa según la presente invención según el siguiente método: Un cordón de adhesivo de 4 cm de altura y 10 cm de ancho se aplica sobre una placa de plástico reforzado con fibra de vidrio (placa PRFV) de 3 mm de grosor y después de tiempos establecidos a 35°C y 70 % de humedad atmosférica relativa se comprime manualmente tras colocar una segunda placa PRFV. En este sentido el grosor de la capa de adhesivo ha de ajustarse a 3 mm con espaciadores. El cordón después de la aplicación de la mezcla de adhesivo dentro del tiempo de exposición al aire debe poder comprimirse todavía de manera homogénea, es decir el adhesivo se representa durante la compresión visualmente por lo tanto como masa homogénea y no presenta ya zonas parciales endurecidas, visibles como partículas sólidas. A continuación, el curado del adhesivo se realiza en 24 h a 80°C. Después de cortar con sierra de las placas pegadas se determina la resistencia a la tracción y al cizallamiento.

Las resistencias a la tracción y al cizallamiento averiguadas se comparan con valores que proceden de las probetas en las que se realiza la compresión directamente después de la aplicación del adhesivo.

Para determinar el tiempo de aplicación se utiliza el siguiente procedimiento: en un recipiente de plástico o vaso de cartón se llenan los componentes del adhesivo PU 2K templado previamente a 20 ± 1 °C (pesada total 100 g) y se mezcla bajo agitación constante mediante espátula de madera. El comienzo de la mezcla representa el momento cero de la medición. Durante la agitación la espátula de madera se extrae a intervalos de tiempo regulares (5 min) y se observa el comportamiento de fluidez del adhesivo desde la espátula de madera. El periodo de tiempo desde el comienzo de la medición hasta el momento en el que los hilos que no se escurren pueden separarse de la mezcla y se alcanza la transición de líquido viscoso a pasta firme se denomina tiempo de aplicación.

El comportamiento de fluidez y la estabilidad de sistemas de poliuretano bicomponente pastosos se comprueba con ayuda un test de escurrimiento sobre chapas de acero. Para ello la chapa de acero se desengrasa con 2-propanol. Ambos componentes se templan a 20 ± 1 °C y se pesan en la relación de mezcla prescrita (pesada total 100 g). Con ayuda de una plantilla se aplica una geometría definida (45 x 23 x 9 mm bloque de adhesivo grande) sin burbujas sobre la chapa de acero. Con una espátula se alisa la superficie. A continuación la plantilla se levanta en vertical. La posición de borde inferior y superior del bloque de adhesivo se marca sobre la chapa y la chapa de acero se cuelga o se erige en posición vertical. El recorrido del adhesivo se mide según un tiempo de medición definido (15 minutos). La composición en el sentido de la presente solicitud se denomina pastosa cuando el bloque de adhesivo no se desplaza dentro del tiempo de medición definido por la línea base marcada, es decir no puede distinguirse desplazamiento alguno sobre la chapa de acero. Una inclinación o curvatura del bloque de adhesivo en zonas que no están en contacto directo con la chapa de acero es, son, en este sentido admisibles. Los siguientes ejemplos explican la invención. A menos de que se indique lo contrario los datos de cantidad de un constituyente se refieren a porcentaje en peso (porcentaje en masa) con respecto al peso total de aquel componente, que contiene este constituyente.

Después de un curado durante 24 h a 80 °C, a menos de que se indique lo contrario, se determinaron las resistencias a la tracción y al cizallamiento, la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la temperatura de transición vítrea.

Ejemplos

Ejemplo 1 (ajeno a la invención):

Componente polioliol (Componente OH):

poliol ¹⁾ basado en azúcar	22,5
Sovermol 805 ²⁾	5,0
Sovermol 819 ³⁾	10,0
bisfenol propoxilado A ⁴⁾	10,5
tamiz molecular	8,0
carbonato de calcio, revestido	44,0

componente isocianato (componente NCO):

Lupranat MIS ⁵⁾	58,5
Desmodur N 3300 ⁶⁾	30,0
tamiz molecular	5,5
sílice pirógena	6,0

1) funcionalidad OH entre 4 y 5

2) éster del ácido graso, empresa BASF, peso equivalente OH 330 g/eq, funcionalidad OH 3,5

3) éster del ácido graso, empresa BASF, peso equivalente OH 234 g/eq, funcionalidad OH 2,6

4) peso equivalente OH 174 g/eq, grado de propoxilación: aproximadamente 2

5) Mezcla MDI de 50 % en peso 4,4'-MDI y 50 % en peso 2,4'-MDI, empresa BASF, contenido de NCO 33,5 % en peso

6) hexametilendiisocianato trimerizado, empresa Bayer MaterialScience, contenido de NCO 21,8 %, peso equivalente NCO 193 g/eq

Relación de mezcla: 100 partes en peso del componente de polioliol a 60 partes en peso del componente isocianato.

tiempo de aplicación (a temperatura ambiente)	165 min
temperatura de transición vítrea	75 °C
resistencia a la tracción (24 h, 80 °C)	46,1 MPa
resistencia a la tracción (7 h, 70 °C)	27,9 MPa
módulo de elasticidad	3880 MPa

ES 2 706 528 T3

t/min	0	40	50	60	70
compresibilidad (tiempo de exposición al aire) 0)	+	+	+	+	(+)
resistencia a la tracción y al cizallamiento / MPa	16,0	16,0	14,7	12,9	9,6
0) + ~bien, (+) ~todavía bien, - ~insuficiente					

Ejemplo 2 (ajeno a la invención):

Componente polioliol (Componente OH):

5

polioliol ¹⁾ basado en azúcar	22,5
Sovermol 805 ²⁾	5,0
Sovermol 819 ³⁾	10,0
bisfenol propoxilado A ⁴⁾	10,5
tamiz molecular	8,0
carbonato de calcio, revestido	8,0
fibras de vidrio ⁷⁾	36,0

Componente isocianato (componente NCO):

Lupranat MIS 5)	58,5
Desmodur N 3300 6)	30,0
tamiz molecular	5,5
sílice pirógena	6,0

10

7) Fibras cortas con encolante de aminosilano, espesor de fibra entre 5 y 30 µm, longitud de fibra entre 50 y 350 µm, contenido de encolante de la fibra de vidrio secada 0,2 a 2,0 % en peso

Relación de mezcla: 100 partes en peso del componente de polioliol a 60 partes en peso del componente isocianato.

tiempo de aplicación (a temperatura ambiente)	165 min
temperatura de transición vítrea	75 °C
resistencia a la tracción (24 h, 80 °C)	56,0 MPa
resistencia a la tracción (7 h, 70 °C)	36,4 MPa
módulo de elasticidad	4800 MPa

t/min	0	40	50	60	70
compresibilidad (tiempo de exposición al aire) 0)	+	+	+	+	(+)
resistencia a la tracción y al cizallamiento / MPa	17,3	17,0	14,9	13,5	10,5

15

Ejemplo 3 (según la invención):

Componente polioliol (componente OH):

polioliol ¹⁾ basado en azúcar	22,500
Sovermol 805 ²⁾	5,000
Sovermol 819 ³⁾	10,000
bisfenol propoxilado A ⁴⁾	10,500
tamiz molecular	8,000
carbonato de calcio, revestido	7,665
fibras de vidrio ⁷⁾	36,000
dilaurato de dibutil zinc	0,035
8-hidroxiquinolina	0,300

20

ES 2 706 528 T3

Componente isocianato (componente NCO):

Lupranat MIS 5)	58,5
Desmodur N 3300 6)	30,0
tamiz molecular	5,5
sílice pirógena	6,0

Relación de mezcla: 100 partes en peso del componente de polioli a 60 partes en peso del componente isocianato.

5

tiempo de aplicación (a temperatura ambiente)	65 min
temperatura de transición vítrea	75 °C
resistencia a la tracción (24 h, 80 °C)	56,3 MPa
resistencia a la tracción (7 h, 70 °C)	51,1 MPa
módulo de elasticidad	4880 MPa

t/min	0	40	50	60	70
compresibilidad (tiempo de exposición al aire) 0) +	+	+	+	(+)	-
resistencia a la tracción y al cizallamiento / MPa	17,0	17,3	14,0	10,1	1,0

El ejemplo 3 de acuerdo con la invención tiene un tiempo de exposición al aire suficientemente largo, pero presenta un tiempo de curado deseado más corto que los ejemplos comparativos.

10

Ejemplo 4:

La composición del componente OH se corresponde con los ejemplos 2 o 3, aunque se modificaron las cantidades de carbonato de calcio revestido y fibras de vidrio de acuerdo con las siguientes tablas. El componente isocianato no se ha modificado.

15

Composiciones según ejemplo 2 (sin catalizador) con cantidades variables de carbonato de calcio revestido y fibras de vidrio:

carbonato de calcio revestido	44,0	34,0	24,0	14,0	8,0
fibras de vidrio ⁷⁾	0,0	10,0	20,0	30,0	36,0
resistencia a la tracción / MPa (7 h, 70 °C)	27,9	28,8	31,0	35,0	36,4
resistencia a la tracción / MPa (24 h, 80 °C)	46,1	47,0	48,6	54,1	56,0

20

Composiciones según ejemplo 3 (con catalizador) con cantidades variables de carbonato de calcio revestido y fibras de vidrio:

carbonato de calcio revestido	43,665	33,665	23,665	13,665	7,665
fibras de vidrio ⁷⁾	0	10,0	20,0	30,0	36,0
resistencia a la tracción / MPa (7 h, 70 °C)	34,0	34,8	36,5	47,5	51,1
resistencia a la tracción /MPa (24 h, 80 °C)	46,1	46,8	48,9	53,9	56,3

25

Los resultados muestran que en el sistema sin catalizador la diferencia de las resistencias a la tracción entre el curado en 7 h a 70°C y 24 h a 80°C es mayor que en el sistema con catalizador, y que la diferencia de las resistencias a la tracción en el sistema con catalizador se reduce con un aumento de la concentración de fibras de vidrio.

30

En el sistema con catalizador la resistencia a la tracción después del curado en 7 h a 70 °C se sitúa más cerca de la resistencia a la tracción después de un curado en 24 h a 80 °C, cuanto más alto sea el contenido de fibras de vidrio. En los adhesivos que contienen catalizador las fibras de vidrio refuerzan por lo tanto el efecto de catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de poliuretano bicomponente que comprende

5 l) un componente poliol que contiene al menos un catalizador y

(a) de 2 a 30 % en peso al menos de un poliol oleoquímico con un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 500 g/mol;

(b) de 5 a 35 % en peso al menos de un poliol distinto de (a) con 3 a 14 grupos hidroxilo,

10 (c) de 5 a 35 % en peso al menos de un poliol distinto de (a) y (b) seleccionado de polifenoles etoxilados y/o propoxilados;

(d) de 1 a 65 % en peso fibras de vidrio o de una mezcla de diferentes fibras de vidrio;

(e) de 0 a 65 % en peso al menos de un aditivo o adyuvante distinto de (a) a (d);

15 refiriéndose los porcentajes en masa de los componentes (a) a (e) al peso total del componente poliol; así como II) un componente isocianato que contiene poliisocianatos aromáticos y/o alifáticos en una relación NCO/OH de 0,9:1 a 1,5:1; presentando el adhesivo de poliuretano bicomponente reticulado una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 65 °C, determinada mediante DSC según la norma EN ISO 11357-2 (2014).

20 2. Adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 1, caracterizado por que las fibras de vidrio tienen un espesor de fibra entre 5 y 30 μ m y una longitud de fibra entre 50 y 350 μ m.

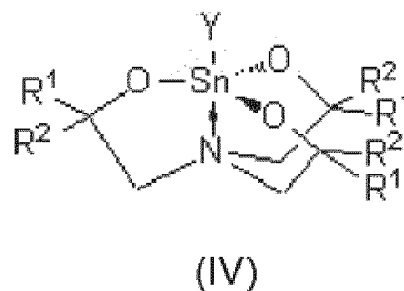
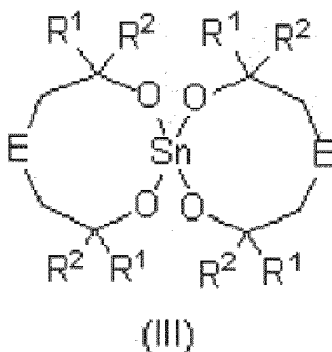
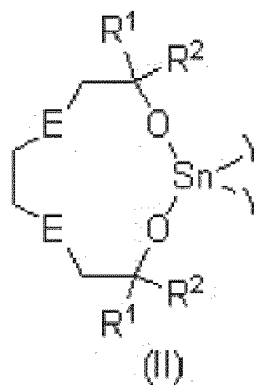
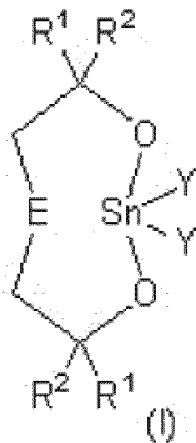
3. Adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las fibras de vidrio están recubiertas con un encolante a base de aminosilanos, y el contenido de encolante de la fibra de vidrio secada asciende de 0,2 a 2,0 % en peso con respecto al peso total de la fibra de vidrio recubierta.

4. Adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que el al menos un catalizador es un compuesto de zinc.

30 5. Adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 4, caracterizado por que el compuesto de zinc no presenta ningún enlace de zinc-carbono.

6. Adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 5, caracterizado por que como compuesto de zinc se utilizan compuestos cíclicos de zinc de las fórmulas I a IV:

35



con

E = -N(R³)-, -O-, -S-, o -C(R³)₂-;
 R¹, R² = H, alquilo o arilo;
 R³ = H, alquilo, arilo o -(CH₂)_nX con n = 1 a 12 y
 X = -N(R¹)₂, -OR¹, -SR¹, -P(R¹)₂ o -P(=O)(R⁴)₂;
 R⁴ = alquilo, arilo, -O(C₂H₅) o -O-iso(C₃H₇); y
 Y = halógeno, preferiblemente Cl, Br, I, -OR¹; -OC(=O)R¹; -SR¹ o -OP(=O)(R⁴)₂;

conteniendo los restos arilo preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono y los restos arilo preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono.

7. Adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 4 a 6, caracterizado por que adicionalmente se emplea un complejante.

8. Adhesivo de poliuretano bicomponente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el adhesivo reticulado presenta un módulo de elasticidad de al menos 4 000 MPa y una resistencia a la tracción de al menos 40 MPa, en cada caso determinados según la norma DIN EN ISO 527-2 (2012).

9. Adhesivo de poliuretano bicomponente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los polioliol(es) oleoquímico(s) presenta un peso equivalente OH de 150 a 500 g/eq y una funcionalidad OH de 2,3 a 4.

10. Adhesivo de poliuretano bicomponente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente (b) se selecciona de hidratos de carbono etoxilados y / o propoxilados.

11. Adhesivo de poliuretano bicomponente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente (c) se selecciona del grupo que se compone de bisfenol propoxilado A, bisfenol propoxilado B, bisfenol propoxilado F o mezclas de los anteriormente citados, preferiblemente con un grado de propoxilación de 2 a 3, en particular preferiblemente de 2.

12. Adhesivo de poliuretano bicomponente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el poliisocianato aromático es 2,4'-di-fenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, una mezcla de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, un isocianato polimérico a base de 2,4'- y /o 4,4'-difenilmetanodiisocianato con una funcionalidad NCO de 2,0 a 3,2 o una mezcla de dos o varios de los poliisocianatos aromáticos anteriormente citados.

13. Adhesivo de poliuretano bicomponente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el poliisocianato alifático es un hexametilendiisocianato trimerizado, preferiblemente con una funcionalidad NCO de 2,5 a 3,8.

14. Uso de un adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 1 a 13 para la adhesión de sustratos de metal, de plástico y de espuma, materiales compuestos reforzados con fibras y cuerpos de moldeo que contienen fibras, en particular para la adhesión de materiales compuestos reforzados con fibras y cuerpos de moldeo que contienen fibras a base de fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras naturales o fibras sintéticas (de polímeros sintéticos), incorporados en una matriz de plástico.

15. Procedimiento para la adhesión de dos sustratos, preferiblemente seleccionados de sustratos de metal, de plástico y de espuma, materiales compuestos reforzados con fibras y cuerpos de moldeo que contienen fibras, en particular preferiblemente seleccionados de materiales compuestos reforzados con fibras y cuerpos de moldeo que contienen fibras a base de fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras naturales o fibras sintéticas, incorporados en una matriz de plástico, en el que inicialmente el adhesivo de poliuretano bicomponente según la reivindicación 1 a 13 se aplica sobre la superficie que va a pegarse des primer sustrato y a continuación el segundo sustrato con su superficie que a pegarse se coloca sobre el primer sustrato.