

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 663**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2018 PCT/EP2018/067555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019 WO19002538**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2018 E 18737561 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2022 EP 3645594**

54 Título: **Composición de poliuretano de dos componentes con tiempo de aplicación ajustable**

30 Prioridad:

**30.06.2017 EP 17179020**

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

**03.06.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BURCKHARDT, URS;  
SCHLUMPF, MICHAEL y  
CORSARO, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 913 663 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

Composición de poliuretano de dos componentes con tiempo de aplicación ajustable

### 5 Campo técnico

La invención se refiere al campo de las composiciones de poliuretano de dos componentes y a su uso, en particular como adhesivo o como matriz en materiales compuestos.

### 10 Estado de la técnica

Las composiciones de poliuretano de dos componentes a base de poliols y poliisocianatos se usan ya desde hace tiempo. Las composiciones de poliuretano de dos componentes tienen en comparación con las de un solo componente la ventaja de que curan rápidamente tras el mezclado y por tanto pueden absorber y transmitir fuerzas más altas ya tras un tiempo breve. Para el uso como adhesivos estructurales o como matriz (aglutinante) en materiales compuestos se plantean altas exigencias en relación a la resistencia y las fuerzas de adherencia a tales composiciones, dado que los adhesivos de este tipo representan elementos de estructura que portan carga. En particular tales composiciones requieren en el estado curado buenas propiedades mecánicas tal como altos módulos E con bajos valores de alargamiento y altas resistencias a la tracción y resistencias a la tracción y al cizallamiento, sin embargo al mismo tiempo no deben ser frágiles. Además es deseable, por ejemplo, en la fabricación industrial que tales composiciones curen lo más rápidamente posible, lo que reduce los tiempos de ciclo.

Para conseguir las propiedades mecánicas deseadas y sobre todo un curado especialmente rápido, son ventajosas en tales composiciones altas proporciones de isocianatos, que se encuentran en uno de los dos componentes en forma de poliisocianatos libres o unidos a polímeros y tras el mezclado con el otro componente, que contiene poliols, curan con formación de una red polimérica. Sin embargo, un alto contenido en isocianatos conduce a problemas. En particular con el uso de catalizadores de reticulación, lo que es indispensable para una reticulación y un curado selectivos, óptimos, tales sistemas de dos componentes se vuelven rápidos de manera casi incontrolable y los tiempos de aplicación se vuelven demasiado cortos para una aplicación por ejemplo como adhesivo estructural. También para el uso como aglutinante en materiales compuestos debe ser el tiempo de aplicación suficientemente largo para permitir una incrustación homogénea de las fibras en la matriz.

Para la aplicación de composiciones de poliuretano de dos componentes sería deseable en general poder combinar un tiempo de aplicación suficientemente largo con un curado a continuación muy rápido y una formación de resistencia extraordinariamente rápida. Esto apenas puede conseguirse sin embargo con composiciones de dos componentes actuales. O bien es el tiempo de aplicación muy corto en el caso de composiciones que curan rápidamente y forman resistencia, o sin embargo el curado y la formación de resistencia son lentas, cuando se procesan composiciones con tiempo de aplicación largo.

Por ejemplo, el documento EP 2706 073 A1 divulga adhesivos de poliuretano de dos componentes, que contienen en el primer componente al menos un poliols y en el segundo componente al menos un poliisocianato. Además contiene la composición un catalizador a base de bismuto o zirconio y una amina bloqueada, que presenta al menos un grupo oxazolidino o aldímico. Esta composición presenta un tiempo de aplicación relativamente largo, sin embargo requiere agua para la disociación hidrolítica de los grupos oxazolidino o amino.

El documento EP 0 454 21 9 A1 y también el documento US 4 788 083 A divulgan materiales de revestimiento de dos componentes (revestimientos) a base de poliuretanos con tiempo de aplicación alargado. Las composiciones descritas en estos no son sin embargo adecuadas como adhesivos estructurales por ejemplo en cuanto a sus propiedades mecánicas.

Existe por tanto el deseo de composiciones de poliuretano de dos componentes que dispongan de propiedades mecánicas excelentes y propiedades de adhesión y que curen muy rápidamente tras la aplicación y presenten dentro de un tiempo sumamente corto, por ejemplo de horas a pocos días, resistencias y elasticidad en el sentido de adhesiones estructurales o materiales compuestos. Adicionalmente deben presentar, sin embargo, un tiempo de aplicación suficientemente largo, de modo que sea posible un procesamiento también de piezas de construcción o de fabricación más grandes. Además sería deseable poder ajustar el tiempo de aplicación de tales composiciones para la aplicación deseada.

### Descripción de la invención

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención facilitar una composición de poliuretano de dos componentes, que cure muy rápidamente para dar una masa mecánicamente excelente y adecuada como adhesivo estructural o matriz de material compuesto, sin embargo presente a este respecto simultáneamente un tiempo de aplicación suficientemente largo, que pueda ajustarse dentro de ciertos límites, de modo que pueda procesarse sin problemas.

De manera sorprendente se soluciona este objetivo con la composición de poliuretano de acuerdo con la invención

- de acuerdo con la reivindicación 1. Esta comprende un polioliol, un diol de cadena corta así como un compuesto con al menos un grupo tiol en el primer componente y un contenido alto de poliisocianato en el segundo componente. Además, la composición contiene un catalizador metálico para el curado de la composición, que puede formar tiocomplejos, donde se ha determinado la relación de grupos tiol con respecto a átomos de metal en la composición.
- 5 La composición dispone en el estado curado de una resistencia muy alta y buena elasticidad. Tras el mezclado de los componentes endurece esta muy rápidamente tras un tiempo de aplicación suficientemente largo, que puede ajustarse en el intervalo de ciertos límites y consigue ya tras breve tiempo, por ejemplo de pocas horas a un día, valores mecánicos muy buenos.
- 10 Otros aspectos de la invención son objeto de reivindicaciones independientes adicionales. Formas de realización particularmente preferentes de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

#### Modos para la realización de la invención

- 15 La presente invención se refiere a composición de poliuretano que está constituida por un primer y un segundo componente; donde
- el primer componente **A** comprende
    - 20 - al menos un polioliol **A1** con una funcionalidad OH en el intervalo de 1,5 a 4 y un peso molecular promedio en el intervalo de 250 a 15.000 g/mol, y
    - al menos un diol **A2** con dos grupos hidroxilo, que están unidos a través de una cadena de carbono C2 a C9, y
    - al menos un compuesto **T**, que presenta al menos un grupo tiol; y
  - 25 - el segundo componente **B** comprende
    - al menos un poliisocianato **I**;
- 30 donde en uno de los dos componentes está contenido adicionalmente al menos un catalizador metálico **K** para la reacción de grupos hidroxilo y grupos isocianato, que puede formar tiocomplejos, y el segundo componente contiene tanto poliisocianato **I** que al menos está contenido el 5 % en peso, con respecto a la composición de poliuretano total, de grupos isocianato, y la relación molar de todos los grupos tiol del al menos un compuesto **T** con respecto a todos los átomos de metal del al menos un catalizador
- 35 metálico **K** se encuentra entre 1:1 y 250:1.

La sílaba precedente "poli" en denominaciones de sustancias como "polioliol", "poliisocianato", "poliéter" o "poliamina" indica en el presente documento que la correspondiente sustancia contiene formalmente más de un grupo funcional por molécula de los que aparecen en su denominación.

- 40 El término "polímero" comprende en el presente documento por una parte un colectivo de macromoléculas químicamente uniformes, que se diferencian, sin embargo, en grado de polimerización, masa molar y longitud de cadena, que se preparó mediante una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). El término comprende por otro lado también derivados de un colectivo de este tipo de macromoléculas de polirreacciones,
- 45 compuestos por lo tanto, que se obtuvieron mediante reacciones, como, por ejemplo, adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas y que pueden ser químicamente uniformes o químicamente no uniformes. El término comprende además de ello también llamados prepolímeros, esto quiere decir, aductos previos oligoméricos reactivos, cuyos grupos funcionales participan de la formación de macromoléculas.

- 50 El término "polímero de poliuretano" comprende todos los polímeros, los cuales se preparan de acuerdo con el llamado procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto incluye también aquellos polímeros, los cuales están casi o por completo libres de grupos uretano. Son ejemplos de polímeros de poliuretano poliuretanos de poliéter, poliuretanos de poliéster, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

- 55 Por "peso molecular" se entiende en el presente documento la masa molar (en gramo por mol) de una molécula o de un resto de molécula. Como "peso molecular promedio" se designa el promedio en número  $M_n$  de una mezcla polidispersa de moléculas oligoméricas o poliméricas o restos de moléculas, que se determina habitualmente por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a poliestireno como patrón. Como "temperatura ambiente" se denomina en el presente documento una temperatura de 23 °C. Los porcentajes en peso, de manera
- 60 abreviada % en peso, designan proporciones de masa de una parte constituyente de una composición, con respecto a toda la composición, en caso que no se indique lo contrario. Los términos "masa" y "peso" se usan en este documento como sinónimos.

- 65 Como "grupo hidroxilo primario" se denomina un grupo OH, el cual está ligado a un átomo C con dos hidrógenos.

Como "tiempo de aplicación" se designa en este documento el tiempo dentro del cual puede procesarse la

## ES 2 913 663 T3

composición de poliuretano tras el mezclado de los dos componentes, antes de que la viscosidad se haya vuelto demasiado alta para un procesamiento posterior mediante el progreso de la reacción de reticulación.

5 El término "resistencia" designa en el presente documento la resistencia de la composición curada, donde con resistencia se quiere decir en particular la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad (módulo E), en particular en el intervalo de alargamiento del 0,05 al 0,25 %.

Como "temperatura ambiente" se denomina en el presente documento una temperatura de 23 °C.

10 Como "estable en almacenamiento" o "que puede almacenarse" se designa una sustancia o una composición cuando a temperatura ambiente puede almacenarse en un envase adecuado durante un largo tiempo, típicamente al menos 3 meses hasta 6 meses y más, sin que se modifiquen sus propiedades de aplicación o de uso, en particular la viscosidad y la velocidad de reticulación, mediante el almacenamiento en una dimensión relevante para su uso.

15 Todos los estándares industriales y normas mencionados en este documento se refieren a las versiones válidas en el momento de la presentación de la primera solicitud.

20 El primer componente **A** contiene al menos un poliol **A1** con una funcionalidad OH en el intervalo de 1,5 a 4 y un peso molecular promedio en el intervalo de 250 a 15.000 g/mol.

Los polioles **A1** adecuados son en principio todos los polioles habituales para la preparación de polímeros de poliuretano. Son adecuados en particular polieterpolioles, poliesterpolioles, poli(met)acrilatopolioles, polibutadienopolioles y policarbonatopolioles así como mezclas de estos polioles.

25 Como polieterpolioles, también denominados polioxialquilenpolioles u oligoeteroles, son adecuados en particular aquellos que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, dado el caso polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o varios átomos de hidrógeno activos tal como por ejemplo agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH o NH tal como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, 30 trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los isómeros de butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerol, anilina, así como mezclas de los compuestos mencionados. Pueden usarse tanto polioxialquilenpolioles, los cuales presentan un grado de insaturación bajo (medido de acuerdo con ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes 35 de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), preparados, por ejemplo, con la ayuda de llamados catalizadores de complejo de cianuro de metal doble (abreviado catalizadores de DMC), como también polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación más alto, preparados, por ejemplo, con la ayuda de catalizadores aniónicos como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

40 Especialmente adecuados son polioxietilendiolos y polioxipropilendiolos, en particular polioxietilendiolos, polioxipropilendiolos, polioxietilentrioles y polioxipropilentrioles.

45 En particular son adecuados polioxialquilenpolioles o polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación más bajo de 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo 1.000 a 15.000 g/mol, así como polioxietilendiolos, polioxietilentrioles, polioxipropilendiolos y polioxipropilentrioles con un peso molecular de 400 a 15.000 g/mol.

50 Igualmente son especialmente adecuados los denominados polioxipropilendiolos con óxido de etileno terminal ("EOendcapped", ethylene oxide-end-capped). Estos últimos son polioxipropilendiolos polioxietilendiolos especiales, que se obtienen por ejemplo debido a que se alcoxilan posteriormente polioxipropilendiolos puros, en particular polioxipropilendiolos y -trioles, tras finalizar la reacción de polipropoxilación con óxido de etileno y debido a ello presentan grupos hidroxilo primarios. Se prefieren en este caso polioxipropilendiolos polioxietilendiolos y polioxipropilendiolos polioxietilentrioles.

55 Además son adecuados polibutadienopolioles con grupos hidroxilo terminales, como, por ejemplo, aquellos que se preparan mediante polimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico o por oxidación de polibutadieno, así como sus productos de hidrogenación.

60 Además son adecuados polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo, tal como pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Lupranol® de la empresa Elastogran GmbH, Alemania.

Como poliesterpolioles son adecuados en particular poliésteres que llevan al menos dos grupos hidroxilo y se preparan según procedimientos conocidos, en particular la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes di- o polihidroxilados.

65 En particular son adecuados poliesterpolioles, que se han preparado a partir de alcoholes di- a polihidroxilados tal como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-

5 hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilopropano o mezclas de los alcoholes anteriormente mencionados con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido trimelítico o mezclas de los ácidos mencionados anteriormente, así como poliesterpolioles a partir de lactonas tal como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona.

10 Son especialmente adecuados poliesterdioles, en particular aquellos que se han preparado a partir de ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido graso dimérico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico como ácido dicarboxílico o a partir de lactonas tal como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona y a partir de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol de ácido graso dimérico y 1,4-ciclohexanodimetanol como alcohol dihidroxilado.

15 Como policarbonatopolioles son adecuados en particular aquellos tal como son accesibles mediante reacción por ejemplo de los alcoholes mencionados anteriormente, usados para la formación de los poliesterpolioles, con carbonatos de dialquilo tal como carbonato de dimetilo, carbonatos de diarilo tal como carbonato de difenilo o fosgeno. Igualmente son adecuados policarbonatos, que son accesibles a partir de la copolimerización de CO<sub>2</sub> con epóxidos, tal como óxido de etileno y óxido de propileno. Son especialmente adecuados policarbonatodiolos, en particular policarbonatodiolos amorfos.

Otros polioles adecuados son poli(met)acrilatopolioles.

25 Además son adecuados grasas y aceites con funcionalidad polihidroxi, por ejemplo grasas y aceites naturales, en particular aceite de ricino, o polioles obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales, denominados oleoquímicos, los epoxipoliésteres o bien epoxipoliéteres obtenidos por ejemplo mediante epoxidación de aceites insaturados y posterior apertura de anillo con ácidos carboxílicos o bien alcoholes, o polioles obtenidos mediante hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados. Además son adecuados polioles que se obtienen a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación tal como alcoholólisis u ozonólisis y posterior enlace químico, por ejemplo mediante transesterificación o dimerización de los productos de degradación así obtenidos o derivados de los mismos.

30 Los productos de degradación adecuados de grasas y aceites naturales son en particular ácidos grasos y alcoholes grasos así como ésteres de ácidos grasos, en particular los ésteres metílicos (FAME), que pueden derivatizarse por ejemplo mediante hidroformilación e hidrogenación para dar ésteres de ácidos hidroxigrasos.

40 Igualmente adecuados son además polihidrocarburosopolioles, también denominados oligohidrocarbonoles, por ejemplo copolímeros de etileno-propileno, de etileno-butileno o de etileno-propileno-dieno con funcionalidad polihidroxi, tal como se preparan por ejemplo por la empresa Kraton Polymers, EE. UU., o copolímeros con funcionalidad polihidroxi de dienos tal como 1,3-butanodieno o mezclas de dieno y monómeros de vinilo tal como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadienopolioles con funcionalidad polihidroxi, por ejemplo aquellos que se preparan mediante copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico y pueden estar también hidrogenados.

45 Además son adecuados copolímeros de acrilonitrilo/butadieno con funcionalidad polihidroxi, tal como pueden prepararse por ejemplo a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno con carboxilo terminal, que pueden obtenerse comercialmente con el nombre Hypro<sup>®</sup> (anteriormente Hycar<sup>®</sup>) CTBN de la empresa Emerald Performance Materials, LLC, EE. UU.

50 Todos los polioles mencionados presentan un peso molecular promedio de 250 a 15.000 g/mol, en particular de 400 a 10.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 8.000 y una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,5 a 4, preferentemente de 1,7 a 3. La composición puede contener sin embargo de todas formas también proporciones de monooles (polímeros con solo un grupo hidroxilo).

55 Los polioles especialmente adecuados son poliesterpolioles y polieterpolioles, en particular polioxietilendiol, polioxipropilendiol, polioxipropilendiol y polioxipropilendiol, preferentemente polioxietilendiol, polioxipropilendiol, polioxietilendiol, polioxipropilendiol, polioxipropilendiol y polioxipropilendiol.

60 El primer componente **A** contiene además al menos un diol **A2** con dos grupos hidroxilo, que están unidos a través de una cadena de carbono C2 a C9.

65 Son adecuados como diol **A2** alquiliendiolos lineales o ramificados con dos grupos hidroxilo primarios o secundarios, alquiliendiolos con un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario así como dioles cicloalifáticos. Preferentemente, el diol **A2** es un diol lineal alifático con dos grupos hidroxilo primarios, que están unidos a través de una cadena de carbono C4 a C9. Un diol de este tipo tiene la ventaja de que se obtienen poliuretanos con módulos E especialmente altos en el intervalo de bajo alargamiento, por ejemplo entre el 0 y el 5 %, lo que es ventajoso en particular para adhesivos estructurales.

En particular, el diol **A2** se selecciona del grupo que está constituido por etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,2-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,2-octanodiol, 3,6-octanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,7-dimetil-3,6-octanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

De manera especialmente preferente se selecciona el diol **A2** del grupo que está constituido por 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol y 1,9-nonanodiol.

Lo más preferentemente se selecciona el diol **A2** del grupo que está constituido por 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,9-nonanodiol. Estos dioles son muy accesibles comercialmente y permiten poliuretanos con módulos E especialmente altos con bajo alargamiento tras el curado.

Preferentemente contiene el primer componente **A** entre el 5 y el 25 % en peso, en particular del 10 al 15 % en peso, de diol **A2**.

Adicionalmente a estos polioles **A1** y **A2** mencionados pueden usarse conjuntamente pequeñas cantidades de otros alcoholes de bajo peso molecular di- o polihidroxilados tal como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los decanodiolos y undecanodiolos isoméricos, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos diméricos, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerol, pentaeritritol, alcoholes sacáricos tal como xilitol, sorbitol o manitol, azúcares tal como sacarosa, otros alcoholes de peso molecular más alto, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- o polihidroxilados mencionados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente. Además pueden estar contenidos también polioles, que contienen otros heteroátomos, tal como por ejemplo metildietanolamina o tioglicol.

El primer componente **A** contiene además al menos un compuesto **T**, que presenta al menos un grupo tiol. Son adecuados todos los compuestos que presentan al menos un grupo tiol o mercapto y que pueden introducirse mediante formulación en la composición de acuerdo con la invención. Como grupo tiol se entiende en este caso un grupo -SH, que está unido a un resto orgánico, por ejemplo un resto hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático.

Se prefieren compuestos con 1 a 6, en particular 1 a 4, lo más preferentemente 1 o 2 grupos tiol. Los compuestos con un grupo tiol tienen la ventaja de que no se producen complejos tendencialmente poco solubles con el catalizador metálico **K** y el tiempo de aplicación puede ajustarse de manera especialmente exacta. Los compuestos con dos grupos tiol tienen la ventaja de que se mejoran las propiedades mecánicas de la composición tras el curado.

Los compuestos **T** adecuados con un grupo tiol son por ejemplo 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrióxisilano, 3-mercapto-1,2-propanodiol, 2-mercaptotoluidimidazol o 2-mercaptobenzotiazol.

Los compuestos **T** adecuados con más de un grupo tiol son por ejemplo di(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, dimercaptoacetato de etilenglicol, hexa(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, 2,3-dimercapto-1,3,4-tiadiazol o tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

Preferentemente, el compuesto **T** se selecciona del grupo que está constituido por di(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, dimercaptoacetato de etilenglicol, hexa(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

La relación molar de todos los grupos tiol del al menos un compuesto **T** con respecto a todos los átomos de metal del al menos un catalizador metálico **K** debe encontrarse entre 1:1 y 250:1. Preferentemente se encuentra entre 2:1 y 150:1, en particular entre 5:1 y 100:1. Mediante esta relación de cantidad puede ajustarse el tiempo de aplicación, y concretamente dentro de los límites intrínsecos de la respectiva composición, de manera condicionada por ejemplo por el contenido en catalizador, la reactividad de los isocianatos contenidos y su cantidad. A este respecto, el límite inferior del tiempo de aplicación es aquel tiempo de aplicación que se obtiene en una composición dada con el uso de una determinada cantidad de catalizador sin adición del compuesto **T**. En muchos casos, que son adecuados para la aplicación próxima a la invención como adhesivo estructural o matriz de material compuesto y de manera condicionada por la alta cantidad de grupos isocianato en presencia de un catalizador sin embargo sin compuesto **T**, no se consigue a este respecto en absoluto ningún tiempo de aplicación real, y la composición comienza a curar prácticamente durante el mezclado de los dos componentes.

El límite superior del tiempo de aplicación ajustable es de manera correspondiente a esto aquel tiempo de aplicación que se conseguiría sin el uso de un catalizador de manera condicionada por la reacción de isocianato-hidroxilo no catalizada. Esta reacción comienza también sin el uso de un catalizador en cualquier momento tras comenzar el mezclado de los dos componentes. Sin embargo, la reacción sin el catalizador se desarrolla más lentamente y con formación de propiedades mecánicas de calidad inferior del material curado.

La ventaja esencial que se consigue mediante la composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la invención, es un sistema que cura de manera extraordinariamente rápida y que forma resistencia, sin embargo al mismo tiempo que presenta un tiempo de aplicación suficientemente largo, para poder procesarse de manera fácil para el usuario. Por consiguiente pueden realizarse por ejemplo adhesiones estructurales también en sustratos más grandes, que pueden cargarse mecánicamente ya muy brevemente tras la aplicación del adhesivo. Esto conduce por ejemplo a un acortamiento significativo de los tiempos de ciclo en la fabricación industrial. Otra ventaja de las composiciones de poliuretano de acuerdo con la invención es la posibilidad de poder ajustar el tiempo de aplicación tal como se ha descrito anteriormente. Esto es muy ventajoso en particular para aplicaciones automatizadas y puede posibilitar por ejemplo una optimización adicional de los tiempos de ciclo en la fabricación industrial, dado que el tiempo de aplicación puede ajustarse a la aplicación deseada.

El segundo componente **B** contiene en primer lugar al menos un poliisocianato **I**.

El poliisocianato **I** está contenido en cantidades relativamente altas, lo que es muy ventajoso para la formación de propiedades mecánicas suficientemente buenas para el uso como adhesivo estructural o matriz de material compuesto.

El segundo componente contiene tanto poliisocianato **I** que está contenido al menos el 5 % en peso, en particular al menos el 6 % en peso, preferentemente al menos el 7,5 % en peso, con respecto a la composición de poliuretano total, de grupos isocianato.

Como poliisocianatos **I** para la preparación del polímero de poliuretano en la composición de acuerdo con la invención pueden usarse todos los poliisocianatos, en particular diisocianatos, habituales en el comercio, adecuados para la preparación de poliuretano.

Los poliisocianatos adecuados son en particular di- o triisocianatos monoméricos, así como oligómeros, polímeros y derivados de los di- o triisocianatos monoméricos, así como mezclas discrecionales de los mismos.

Los di- o triisocianatos monoméricos aromáticos adecuados son en particular 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y mezclas discrecionales de estos isómeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato y mezclas discrecionales de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), dianisidindiisocianato (DADI), 1,3,5-tis-(isocianatometil)benceno, tris-(4-isocianatofenil)metano y tris-(4-isocianatofenil)tiófosfato.

Los di- o triisocianatos monoméricos alifáticos adecuados son en particular 1,4-tetrametilendiisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,10-decametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, lisin- y éster lisínico-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano o mezclas discrecionales de estos isómeros (HTDI o H<sub>6</sub>TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (=isoforondiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetandiisocianato (HMDI o H<sub>12</sub>MDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano, m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiisocianato (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metil-etil)naftaleno, ácido graso dimérico y trimérico-isocianatos tal como 3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)ciclohexeno (dimeril-diisocianato) y  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha''$ -hexametil-1,3,5-mesitiltriisocianato.

De estos se prefieren MDI, TDI, HDI y IPDI.

Oligómeros, polímeros y derivados de los di- y triisocianatos monoméricos mencionados adecuados se derivan en particular de MDI, TDI, HDI y IPDI. De esto son adecuados en particular los tipos que pueden obtenerse comercialmente, en particular HDI-biurets tal como Desmodur<sup>®</sup> N 100 y N 3200 (de Covestro), Tolonate<sup>®</sup> HDB y HDB-LV (de Vencorex) y Duranate<sup>®</sup> 24A-100 (de Asahi Kasei); HDI-isocianuratos, tal como Desmodur<sup>®</sup> N 3300, N 3600 y N 3790 BA (todos de Covestro), Tolonate<sup>®</sup> HDT, HDT-LV y HDT-LV2 (de Vencorex), Duranate<sup>®</sup> TPA-100 y THA-100 (de Asahi Kasei) y Coronate<sup>®</sup> HX (de Nippon Polyurethane); HDI-uretdionas tal como Desmodur<sup>®</sup> N 3400 (de Covestro); HDI-iminooxadiazindionas tal como Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 (de Covestro); HDI-alofanatos tal como Desmodur<sup>®</sup> VP LS 2102 (de Covestro); IPDI-isocianuratos, tal como por ejemplo en solución como Desmodur<sup>®</sup> Z 4470 (de Covestro) o en forma sólida como Vestanat<sup>®</sup> T1890/ 100 (de Evonik); oligómeros de TDI tal como Desmodur<sup>®</sup> IL (de Covestro); así como isocianuratos mixtos a base de TDI/HDI, por ejemplo como Desmodur<sup>®</sup> HL (de Covestro). Además en particular son adecuadas formas líquidas a temperatura ambiente de MDI (los denominados "MDI modificados"), que representan mezclas de MDI con derivados de MDI, tal como en particular MDI-carbodiimidas o MDI-uretoniminas o MDI-uretanos, conocidos con el nombre comercial tal como Desmodur<sup>®</sup> CD, Desmodur<sup>®</sup> PF, Desmodur<sup>®</sup> PC (todos de Covestro) o Isonate<sup>®</sup> M 143 (de Dow), así como mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), que pueden obtenerse con el nombre comercial tal como Desmodur<sup>®</sup> VL, Desmodur<sup>®</sup> VL50, Desmodur<sup>®</sup> VL R10, Desmodur<sup>®</sup> VL R20, Desmodur<sup>®</sup> VH 20 N y Desmodur<sup>®</sup> VKS 20F (todos de Covestro), Isonate<sup>®</sup> M 309, Voranate<sup>®</sup> M 229 y Voranate<sup>®</sup> M 580 (todos de Dow) o Lupranat<sup>®</sup> M 10 R (de BASF).

Los poliisocianatos oligoméricos mencionados anteriormente representan en la práctica habitualmente mezclas de sustancias con distintos grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Preferentemente presentan una funcionalidad NCO promedio de 2,1 a 4,0.

5 Preferentemente, el poliisocianato se selecciona del grupo que está constituido por MDI, TDI, HDI y IPDI y oligómeros, polímeros y derivados de los isocianatos mencionados, así como mezclas de los mismos.

Preferentemente, el poliisocianato contiene grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona.

10 Se prefieren especialmente como poliisocianato formas de MDI líquidas a temperatura ambiente. Estas son en particular el denominado MDI polimérico así como MDI con proporciones de oligómeros o derivados del mismo. El contenido en MDI (=4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetandiisocianato y mezclas discrecionales de estos isómeros) de tales formas líquidas de MDI asciende en particular a del 50 al 95 % en peso, en particular del 60 al 90 % en peso.

15 En particular, como poliisocianato se prefiere MDI polimérico y tipos de MDI líquidos a temperatura ambiente, que contienen proporciones de MDI-carbodiimidias o sus aductos.

20 Con estos poliisocianatos se obtienen propiedades de procesamiento especialmente buenas y resistencias especialmente altas.

25 El poliisocianato del segundo componente puede contener proporciones de polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato. O bien puede comprender el segundo componente un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato preparado por separado, o el poliisocianato se mezcló con al menos un polioliol, en particular un polieterpolioliol, donde los grupos isocianato se encuentran con respecto a los grupos OH en un exceso estequiométrico.

30 En la composición de acuerdo con la invención está presente poliisocianato **I** preferentemente en una cantidad del 10 % en peso al 35 % en peso, en particular del 15 % en peso al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % en peso al 25 % en peso, con respecto a toda la composición.

35 El primer componente **A** y/o el segundo componente **B** contiene además al menos un catalizador metálico **K** para la reacción de grupos hidroxilo y grupos isocianato, que puede formar tiocomplejos. Como catalizador metálico **K** son adecuados por consiguiente todos los catalizadores metálicos que pueden usarse en la química de poliuretano como catalizador de reticulación y al mismo tiempo en presencia de tioles pueden formar con estos tiocomplejos.

Preferentemente, el catalizador metálico **K** está contenido solo en el primer componente **A**. Esto tiene la ventaja de que se consigue una mejor estabilidad en almacenamiento.

40 Los catalizadores metálicos adecuados son por ejemplo compuestos de bismuto, de cinc, de estaño o de zirconio, lo que incluye complejos y sales de estos metales.

45 Preferentemente comprende el catalizador metálico **K** un compuesto de bismuto, en particular un compuesto de bismuto(III). Un compuesto de bismuto tiene la ventaja de que este tiene, además de las propiedades deseadas como catalizador y formador de tiocomplejos, una baja toxicidad aguda.

50 Como compuesto de bismuto puede usarse una pluralidad de catalizadores de bismuto convencionales. A este respecto se trata por ejemplo de carboxilatos de bismuto tal como por ejemplo acetato, oleato, octoato o neodecanoato de bismuto, nitrato de bismuto, haluros de bismuto tal como bromuro, cloruro, yoduro, sulfuro de bismuto, carboxilatos de bismuto básicos tal como por ejemplo neodecanoato de bismutilo, subgalato de bismuto o subsalicilato de bismuto, así como mezclas de los mismos.

55 En una forma de realización preferente es el catalizador metálico **K** un complejo de bismuto(III), que presenta al menos un ligando a base de 8-hidroxiquinolina. Tales complejos se han descrito en el documento EP 1551895. Preferentemente se trata a este respecto de un carboxilato de bismuto(III), que presenta un equivalente molar de un ligando de 8-hidroxiquinolina.

60 En otra forma de realización preferente es el catalizador metálico **K** un complejo de bismuto(III), que presenta al menos un ligando a base de 1,3-cetoamida. Tales complejos se han descrito en el documento EP 2791153. Preferentemente se trata a este respecto de un carboxilato de bismuto(III), que presenta de 1 a 3 equivalentes molares de un ligando de 1,3-cetoamida.

65 La composición de poliuretano puede contener, además de las partes constituyentes ya mencionadas, otras partes constituyentes, tal como conoce el experto de la química de poliuretano de dos componentes. Estas pueden estar presentes en solo un componente o en los dos.

- Como otras partes constituyentes se prefieren cargas inorgánicas y orgánicas, tal como en particular carbonatos de calcio naturales, molidos o precipitados, que dado el caso están revestidos con ácidos grasos, en particular ácido esteárico, barita (espato pesado), talcos, harinas de cuarzo, arena de cuarzo, dolomitas, wollastonitas, caolines, caolines calcinados, mica (silicato de aluminio-potasio), tamices moleculares, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio, ácidos silícicos incluyendo ácidos silícicos altamente dispersados de procesos de pirólisis, hollín preparado industrialmente, grafito, polvo de metal tal como aluminio, cobre, hierro, plata o acero, polvo de PVC o esferas huecas, así como cargas ignífugas, tal como hidróxidos o hidratos, en particular hidróxidos o hidratos de aluminio, preferentemente hidróxido de aluminio.
- 5
- 10 La adición de cargas es ventajosa en el sentido de que debido a ello se eleva la resistencia de la composición de poliuretano curada. Preferentemente, la composición de poliuretano contiene al menos una carga seleccionada del grupo que está constituido por carbonato de calcio, negro de humo, caolín, barita, talco, polvo de cuarzo, dolomita, wollastonita, caolín, caolín calcinado y mica. Como cargas se prefieren especialmente carbonatos de calcio molidos, caolines calcinados u hollín.
- 15 Puede ser ventajoso usar una mezcla de distintas cargas. Lo más preferentemente son combinaciones de carbonatos de calcio molidos o caolines calcinados y hollín.
- 20 El contenido en carga **F** en la composición se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 % en peso al 50 % en peso, en particular del 10 % en peso al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % en peso al 30 % en peso, con respecto a toda la composición.
- 25 Como otras partes constituyentes pueden estar presentes además en particular disolventes, plastificantes y/o diluyentes, pigmentos, agentes modificadores de la reología tal como en particular ácidos silícicos amorfos, agentes de secado tal como en particular zeolitas, agentes adhesivos tal como en particular trialcóxidos organofuncionales, estabilizadores frente a la oxidación, calor, radiación de luz y UV, sustancias ignífugas, así como sustancias tensioactivas, en particular agentes humectantes y antiespumantes.
- 30 La composición de poliuretano contiene preferentemente menos del 0,5 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso, con respecto a toda la composición, de ácidos carboxílicos. En todo caso los ligandos de carboxilato introducidos por el catalizador metálico no pertenecen en este sentido a los ácidos carboxílicos pensados.
- Una composición de poliuretano preferente contiene un primer componente **A** que contiene
- 35 - del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 80 % en peso, en particular del 50 al 70 % en peso, de polioli **A1**,
- del 5 al 25 % en peso, preferentemente del 10 al 20 % en peso, en particular del 12 al 18 % en peso, de diol **A2**,
- del 1 al 5 % en peso, preferentemente del 1,25 al 3 % en peso, en particular del 1,5 al 2 % en peso, de un compuesto **T**, que presenta al menos un grupo tiol,
- 40 - del 0,05 al 0,5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,3 % en peso, en particular del 0,15 al 0,2 % en peso, de un catalizador metálico **K**, y
- del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 40 % en peso, en particular del 20 al 30 % en peso, de cargas, así como dado el caso otras partes constituyentes.
- 45 Una composición de poliuretano preferente contiene un segundo componente **B**, que contiene del 40 al 100 % en peso, en particular del 45 al 80 % en peso, de poliisocianato **I**.
- El primer y el segundo componente se formulan ventajosamente de modo que su relación de mezcla en partes en peso se encuentra en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5, en particular de 2:1 a 1:2.
- 50 En la composición de poliuretano mezclada se encuentra la relación entre el número de grupos isocianato y el número de grupos reactivos frente a isocianato antes del curado preferentemente de manera aproximada en el intervalo de 1,2 a 1, preferentemente de 1,15 a 1,05. Sin embargo es también posible, aunque en la mayoría de los casos no preferente, que esté presente una proporción subestequiométrica de grupos isocianato en comparación con reactivos frente a isocianato.
- 55 La preparación de los dos componentes se realiza de manera separada uno de otro y preferentemente con exclusión de humedad. Los dos componentes se almacenan normalmente en cada caso en un envase propio. Las otras partes constituyentes de la composición de poliuretano pueden estar presentes como parte constituyente del primer o del segundo componente, siendo las partes constituyentes adicionales reactivas frente a grupos isocianato preferentemente una parte constituyente del primer componente. Un envase adecuado para almacenar el respectivo componente es en particular una barrica, un barril, una bolsa, un cubo, un bote, un cartucho o un tubo. Los componentes son ambos estables en almacenamiento, es decir, que se pueden guardar antes de su uso durante varios meses hasta un año y más tiempo, sin que sus respectivas propiedades cambien en una medida relevante para su utilización.
- 60
- 65

Los dos componentes se almacenan separados uno de otro antes del mezclado de la composición y solo durante o inmediatamente antes de la aplicación se mezclan entre sí. Están presentes ventajosamente en un envase que está constituido por dos cámaras separadas una de otra.

- 5 En otro aspecto comprende la invención un paquete que está constituido por un envase con dos cámaras separadas una de otra, que en cada caso contiene el primer componente o bien el segundo componente de la composición.

10 El mezclado se realiza normalmente a través de mezcladora estática o con ayuda de mezcladoras dinámicas. Durante el mezclado ha de prestarse atención a que los dos componentes se mezclen a ser posible de manera homogénea. Si los dos componentes no se mezclan de manera completa, se producen desviaciones locales de la relación de mezcla ventajosa, lo que puede repercutir en un empeoramiento de las propiedades mecánicas.

15 Durante el contacto del primer componente con el segundo componente comienza el curado mediante reacción química. A este respecto reaccionan los grupos hidroxilo y dado el caso otras sustancias existentes reactivas frente a grupos isocianato con los grupos isocianato. Los grupos isocianato en exceso reaccionan predominantemente con la humedad. Como resultado de estas reacciones cura la composición de poliuretano para dar un material sólido. Ese proceso se designa también como reticulación.

20 Otro objeto de la invención es por consiguiente también una composición de poliuretano curada, obtenida a partir del curado de una composición de poliuretano tal como se ha descrito en el presente documento.

La composición de poliuretano de dos componentes descrita puede usarse ventajosamente como adhesivo estructural, masa de relleno o matriz en materiales compuestos.

25 La invención se refiere por consiguiente también a un procedimiento para la adhesión de un primer sustrato con un segundo sustrato, que comprende las etapas:

- 30
- mezclar el primer y el segundo componente descritos anteriormente,
  - aplicar la composición de poliuretano mezclada sobre al menos una de las superficies de sustrato que van a adherirse,
  - unir los sustratos que van a adherirse en el intervalo del tiempo de aplicación,
  - curar la composición de poliuretano.

35 A este respecto pueden estar constituidos los dos sustratos por el mismo material o por distintos materiales.

Por consiguiente, la invención se refiere además también a un procedimiento para el relleno de juntas y espacios entre dos sustratos, que comprende las etapas:

- 40
- mezclar el primer y el segundo componente descritos anteriormente,
  - aplicar la composición de poliuretano mezclada en la junta o el espacio,
  - curar la composición de poliuretano.

En este procedimiento para la adhesión o para el relleno de juntas y espacios son sustratos adecuados en particular

- 45
- vidrio, vitrocerámica, esteras de fibras minerales de vidrio;
  - metales y aleaciones, tal como aluminio, hierro, acero y metales no ferrosos, así como metales de superficie mejorada y aleaciones, tal como metales galvanizados o cromados;
  - sustratos revestidos y lacados, tal como metales revestidos con polvo o aleaciones y chapas lacadas;
  - plásticos, tal como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), poliamida (PA), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliéster, resinas epoxídicas en particular materiales termoendurecibles a base de epoxi, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), pudiendo estar tratados en superficie los plásticos preferentemente por medio de plasma, corona o llama;
  - plásticos reforzados con fibras, tal como plásticos reforzados con fibras de carbono (CFK), plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFK) y compuestos de moldeo de láminas, sheet moulding compounds (SMC);
  - madera, con resinas, por ejemplo, resinas fenólicas, de melamina o epoxídicas, materias derivadas de la madera unidas, materiales compuestos de resina-material textil y otros denominados materiales compuestos de polímero; así como
  - hormigón, mortero, ladrillo, yeso o piedra natural como granito, piedra caliza y arenisca o mármol.
- 60

En este procedimiento es uno o los dos sustratos preferentemente un metal o un material vitrocerámico o un vidrio o un plástico reforzado con fibras de vidrio o un plástico reforzado con fibras de carbono o un material termoendurecible a base de epoxi.

65 Los sustratos pueden tratarse previamente en caso necesario antes de la aplicación de la composición. Los

tratamientos previos de este tipo comprenden en particular procedimientos de purificación físicos y/o químicos, así como la aplicación de un agente adhesivo, de una solución de agente adhesivo o de una imprimación.

5 A partir del procedimiento descrito para la adhesión se produce un artículo, en el que la composición une entre sí dos sustratos. Este artículo es en particular un elemento de tipo sándwich de una estructura de construcción ligera, una construcción, por ejemplo un puente, un artículo industrial o un artículo de consumo, en particular una ventana, una pala de rotor de una planta eólica o un medio de transporte, en particular un vehículo, preferentemente un automóvil, un autobús, un camión, un vehículo sobre carriles o un barco, así como un avión o un helicóptero; o una pieza adosada de un artículo de este tipo.

10 La composición de poliuretano descrita se caracteriza por una alta resistencia y elasticidad, que son muy constantes por un amplio intervalo de temperatura de - 35 a 85 °C, y por buenas propiedades de adherencia sobre sustratos metálicos, en gran parte dependientes de la temperatura. Debido a estas propiedades, esta es muy especialmente adecuada como adhesivo estructural para adhesiones que se someten a temperaturas ambiente al aire libre.

15 Otro objeto de la invención es por consiguiente también el uso de la composición de poliuretano descrita como adhesivo estructural para la adhesión de dos sustratos.

20 De manera igualmente ventajosa puede usarse la composición de poliuretano descrita como masa de relleno, en particular como masa de relleno para el relleno de espacios y juntas, para fines de reparación, como masa de compensación de carga o para la protección de componentes electrónicos.

25 La composición de poliuretano se usa más preferentemente como masa de relleno, en particular como masa de relleno eléctrica. En otro aspecto, la invención comprende por tanto el uso de una composición de poliuretano de dos componentes como masa de relleno, en particular como masa de relleno eléctrica.

En otro aspecto comprende la invención por tanto un procedimiento para un relleno de juntas y espacios en un sustrato que comprende las etapas

- 30 a) mezclar el primer componente y el segundo componente de una composición de poliuretano de dos componentes tal como se ha descrito anteriormente,  
 b) aplicar la composición de poliuretano mezclada en la junta que va a puentearse entre dos sustratos o en el espacio que ha de rellenarse en la superficie de un sustrato,  
 35 c) curar la composición de poliuretano en la junta o en el espacio.

Como sustratos son especialmente adecuados metal, plástico, madera, vidrio, cerámica y plásticos reforzados con fibras, en particular metal y plásticos reforzados con fibras.

40 En otro aspecto, la invención comprende por tanto también un artículo relleno, que se ha rellenado según el procedimiento descrito anteriormente.

45 La composición de poliuretano se usa más preferentemente como matriz en materiales compuestos. A este respecto sirve la composición de poliuretano como aglutinante, en el que se incrustan fibras u otras estructuras de refuerzo. En otro aspecto, la invención comprende por tanto el uso de una composición de poliuretano de dos componentes como matriz en materiales compuestos.

En lo sucesivo se continúa explicando la invención mediante ejemplos, los cuales no han de limitar sin embargo la invención de ningún modo.

## 50 Ejemplos

### Sustancias usadas:

|                   |   |
|-------------------|---|
| Voranol CP 4755   | Voranol® CP 4755 (Dow Chemical); polietertriol, n.º CAS 9082-00-2; Mw: 5000 g/mol; Índice de OH: 35 mg de KOH/g |
| 1,4-Butanodiol    | (Sigma Aldrich)   |
| 1,5-Pentanodiol   | (Sigma Aldrich)   |
| Silquest A-189    | Silquest® A-189 (Momentive) 3-mercaptopropiltrimetoxisilano   |
| Thiocure GDMA     | Thiocure® GDMA (Bruno Bock Thiochemicals); dimercaptoacetato de glicol  |
| Thiocure Di-PETMP | Thiocure® Di-PETMP (Bruno Bock Thiochemicals); hexa(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol                   |
| Thiocure GDMP     | Thiocure® GDMP (Bruno Bock Thiochemicals); di(3-mercaptopropionato) de glicol                                   |
| <i>Polímero 1</i> | Polieterpoliuretano con funcionalidad NCO (véase anteriormente la preparación); 2,3 % en peso de NCO            |

(continuación)

|  |  |
|--|--|
| Desmodur CD-L                          | Desmodur® CD-L (Covestro); difenilmetan-4,4'-diisocianato modificado (MDI); contenido en NCO: 29,5 % en peso   |
| Desmodur 44 MC líquido                 | Desmodur® 44 MC líquido (Covestro); difenilmetan-4,4'-diisocianato monomérico (MDI); contenido en NCO: 33,6 % en peso  |
| Monarch 570                            | Monarch® 570 (Cabot Corp.); hollín (carga)   |
| Whitetex                               | White Tex® (BASF); silicado de aluminio calcinado (carga)  |
| catalizador de Bi (2,68 mmol de Bi /g) | 35 % en peso de Coscat 83 (catalizador de organobismuto; Coscat® 83 (Vertellus Specialties Inc.)) en plastificante con 1 equivalente molar de 8-hidroxiquinolina (con respecto a Bi) |

Preparación de polímero 1

- 5 Se hicieron reaccionar 1300 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 4200 N, Covestro; índice de OH 28,5 mg de KOH/g), 2600 g de polioxipropileno polioxietilentiol (Voranol® CP 4755, Dow Chemical Company; índice de OH 34,0 mg de KOH/g), 600 g de 4,4'-metilendifenildiisocianato (4,4'-MDI; Desmodur® 44 MC L, Covestro) y 500 g de ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF SE, Alemania) según el procedimiento conocido a 80 °C para dar un polímero de poliuretano con NCO terminal con un contenido en grupos isocianato del 2,3 % en peso.

10

Preparación de composiciones de poliuretano

15 Para cada composición se procesaron las sustancias constitutivas indicadas en las tablas en las cantidades indicadas (en partes en peso o % en peso) del primer componente **A** por medio de un dispersor a vacío con exclusión de la humedad para dar una pasta homogénea y se conservó. Igualmente se procesaron las sustancias constitutivas indicadas en las tablas del segundo componente **B** y se conservaron. A continuación se procesaron los dos componentes por medio de una SpeedMixers® (DAC 150 FV, Hauschild) durante 30 segundos para dar una pasta homogénea y esta se sometió a prueba de inmediato de la siguiente manera:

- 20 Para determinar las propiedades mecánicas se llevó el adhesivo en forma de haltera de acuerdo con la norma ISO 527, parte 2, 1B, y se almacenó o bien se curó durante el tiempo indicado en las tablas (1 y 7 días) a 23 °C y un 50 % de r.h. (humedad relativa del aire) y a continuación durante 7 días a 90 °C. Tras un tiempo de acondicionamiento de 24 h a 23 °C, 50 % de r.h., se midieron el módulo de elasticidad en el intervalo del 0,05 al 0,25 % de alargamiento ("**módulo E**"), la **resistencia a la tracción** y el **alargamiento de rotura** de las probetas así preparadas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 en una máquina de prueba de tracción Zwick Z020 a 23 °C y un 50 % de r.h. y una velocidad de prueba de 10 mm/min.

25

La **resistencia al desgarre progresivo** se determinó según la norma DIN ISO 34-1.

- 30 Para la medición de la **resistencia a la tracción y al cizallamiento** se prepararon diversas probetas, donde el adhesivo se aplicó en cada caso 1 minuto tras finalizar el tiempo de mezclado entre dos chapas de acero lacadas con KTL desengrasadas con hexano en un espesor de capa de 2 mm y en una superficie adhesiva solapante de 15 x 45 mm. Las probetas se almacenaron o bien se curaron durante 24 h a 23 °C y a continuación durante 3 h a 80 °C. Tras un tiempo de acondicionamiento de 24 h a 23 °C, 50 % de r.h., se determinó la resistencia a la tracción y al cizallamiento según la norma DIN EN 1465.

35

Los valores de **T<sub>g</sub>** (temperaturas de transición vítrea) se determinaron por medio de mediciones de DMTA en muestras en forma de disco (espesor 2-3 mm, diámetro 10 mm), que se habían curado durante 7 días en el clima normalizado ("NK"; 23 °C, 50 % de humedad relativa del aire "r.h."), con un aparato Mettler DMA/SDTA 861e. Las condiciones de medición eran: Medición en cizallamiento, 10 Hz de frecuencia de excitación y velocidad de calentamiento de 5 K/min. Las muestras se enfriaron hasta -60 °C y con la determinación del módulo de cizallamiento complejo G\* [MPa] se calentaron hasta 200 °C, donde se leyó un máximo en la curva para el ángulo de pérdida "tan δ" como valor de T<sub>g</sub>.

40

45 El **tiempo de aplicación** se midió en un viscosímetro como el tiempo hasta que comenzó a aumentar la viscosidad fuertemente tras el mezclado de los dos componentes. De manera concreta se definió el punto de intersección del aumento de la viscosidad (eje y) con el tiempo (eje x) como tiempo de aplicación. La medición de la viscosidad se realizó en un reómetro placa a placa MCR 302 (empresa Anton Paar) con un diámetro de placa de 25 mm y una distancia entre placas de 1 mm con una frecuencia de 10 s<sup>-1</sup> y una temperatura de 20 °C. Para ello se mezclaron los dos componentes en primer lugar durante 30 s en una Speedmixer (empresa Hauschild) y se aplicaron directamente para la medición sobre las placas.

50

Los resultados de las mediciones están indicados en las tablas.

- 55 Las tablas 1 a 6 muestran ensayos para la demostración de la influencia de la cantidad del compuesto T, que presenta al menos un grupo tiol, sobre el tiempo de aplicación.

Las tablas 7 a 10 muestran composiciones de adhesivo, que se sometieron a prueba con respecto al tiempo de

aplicación, comportamiento de curado y mecánica. A este respecto están caracterizadas las composiciones de acuerdo con la invención con "I" (I-1 a I-4) y las composiciones de referencia no de acuerdo con la invención con "R" (R-1 a R-6).

5

Tabla 1. Ensayos previos V-1a a V-1f.

| Ejemplo   | V-1a | V-1b | V-1c | V-1d | V-1e | V-1f  |
|---|------|------|------|------|------|-------|
| Primer componente A (cantidades en partes en peso)    |      |      |      |      |      |       |
| Voranol CP 4755                                       | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5  |
| 1,4-Butanodiol  | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5   |
| Silquest A-189  | 0    | 0,32 | 0,64 | 1,28 | 3,19 | 6,39  |
| Segundo componente B (cantidades en partes en peso)   |      |      |      |      |      |       |
| Polímero 1  | 89   | 89   | 89   | 89   | 89   | 89    |
| Desmodur CD-L   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10    |
| catalizador de Bi (2,68 mmol de Bi /g)                | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     |
| Propiedades de la mezcla de los dos componentes A y B |      |      |      |      |      |       |
| Relación molar de SH : Bi                             | 0    | 5:1  | 10:1 | 20:1 | 50:1 | 100:1 |
| Tiempo de aplicación [min]                            | 0    | 0    | 0    | 1    | 8    | 23    |

Tabla 2. Ensayos previos V-2a a V-2f.

| Ejemplo   | V-2a | V-2b | V-2c | V-2d | V-2e | V-2f  |
|---|------|------|------|------|------|-------|
| Primer componente A (cantidades en partes en peso)    |      |      |      |      |      |       |
| Voranol CP 4755                                       | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 95    |
| 1,4-Butanodiol  | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     |
| Silquest A-189  | 0    | 0,32 | 0,64 | 1,28 | 3,19 | 6,39  |
| Segundo componente B (cantidades en partes en peso)   |      |      |      |      |      |       |
| Polímero 1  | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5  |
| Desmodur CD-L   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20    |
| catalizador de Bi (2,68 mmol de Bi /g)                | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5   |
| Propiedades de la mezcla de los dos componentes A y B |      |      |      |      |      |       |
| Relación molar de SH : Bi                             | 0    | 5:1  | 10:1 | 20:1 | 50:1 | 100:1 |
| Tiempo de aplicación [min]                            | 0    | 0    | 0    | 0    | 4    | 16    |

Tabla 3. Ensayos previos V-3a a V-3f.

| Ejemplo   | V-3a | V-3b | V-3c | V-3d | V-3e | V-3f  |
|---|------|------|------|------|------|-------|
| Primer componente A (cantidades en partes en peso)    |      |      |      |      |      |       |
| Voranol CP 4755                                       | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5  |
| 1,4-Butanodiol  | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5   |
| Thiocure GDMA   | 0    | 0,14 | 0,28 | 0,56 | 1,41 | 2,82  |
| Segundo componente B (cantidades en partes en peso)   |      |      |      |      |      |       |
| Polímero 1  | 89   | 89   | 89   | 89   | 89   | 89    |
| Desmodur CD-L   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10    |
| catalizador de Bi (2,68 mmol de Bi /g)                | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     |
| Propiedades de la mezcla de los dos componentes A y B |      |      |      |      |      |       |
| Relación molar de SH : Bi                             | 0    | 5:1  | 10:1 | 20:1 | 50:1 | 100:1 |
| Tiempo de aplicación [min]                            | 0    | 15   | 41   | 60   | 110  | 210   |

10

Tabla 4 Ensayos previos V-4a a V-4f

| Ejemplo   | V-4a | V-4b | V-4c | V-4d | V-4e | V-4f |
|---|------|------|------|------|------|------|
| Primer componente A (cantidades en partes en peso)  |      |      |      |      |      |      |
| Voranol CP 4755                                     | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   |
| 1,4-Butanodiol                                      | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
| Thiocure GDMA                                       | 0    | 0,14 | 0,28 | 0,56 | 1,41 | 2,82 |
| Segundo componente B (cantidades en partes en peso) |      |      |      |      |      |      |
| Polímero 1  | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5 |

(continuación)

| Ejemplo  | V-4a | V-4b | V-4c | V-4d | V-4e | V-4f  |
|--|------|------|------|------|------|-------|
| Desmodur CD-L  | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20    |
| catalizador de Bi (2,68 mmol de Bi /g)                       | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5   |
| Propiedades de la mezcla de los dos componentes <b>A y B</b> |      |      |      |      |      |       |
| Relación molar de SH : Bi                                    | 0    | 5:1  | 10:1 | 20:1 | 50:1 | 100:1 |
| Tiempo de aplicación [min]                                   | 0    | 0    | 4    | 7    | 19   | 42    |

**Tabla 5.** Ensayos previos V-5a a V-5f.

| Ejemplo  | V-5a | V-5b | V-5c | V-5d | V-5e  | V-5f  |
|--|------|------|------|------|-------|-------|
| Primer componente <b>A</b> (cantidades en partes en peso)    |      |      |      |      |       |       |
| Voranol CP 4755  | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 97,5  | 97,5  |
| 1,4-Butanodiol   | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 2,5   | 2,5   |
| Thiocure Di-PETMP  | 0    | 0,32 | 0,64 | 1,28 | 3,19  | 6,39  |
| Segundo componente <b>B</b> (cantidades en partes en peso)   |      |      |      |      |       |       |
| <i>Polímero 1</i>  | 89   | 89   | 89   | 89   | 89    | 89    |
| Desmodur CD-L  | 10   | 10   | 10   | 10   | 10    | 10    |
| catalizador de Bi (2,68 mmol de Bi /g)                       | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1     |
| Propiedades de la mezcla de los dos componentes <b>A y B</b> |      |      |      |      |       |       |
| Relación molar de SH : Bi                                    | 0    | 5:1  | 10:1 | 20:1 | 50:1  | 100:1 |
| Tiempo de aplicación [min]                                   | 0    | 200  | 400  | 850  | >1000 | >1000 |

5

**Tabla 6.** Ensayos previos V-6a a V-6f.

| Ejemplo  | V-6a | V-6b | V-6c | V-6d | V-6e | V-6f  |
|--|------|------|------|------|------|-------|
| Primer componente <b>A</b> (cantidades en partes en peso)    |      |      |      |      |      |       |
| Voranol CP 4755  | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 95    |
| 1,4-Butanodiol   | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     |
| Thiocure Di-PETMP  | 0    | 0,32 | 0,64 | 1,28 | 3,19 | 6,39  |
| Segundo componente <b>B</b> (cantidades en partes en peso)   |      |      |      |      |      |       |
| <i>Polímero 1</i>  | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 79,5  |
| Desmodur CD-L  | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20    |
| catalizador de Bi (2,68 mmol de Bi /g)                       | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5   |
| Propiedades de la mezcla de los dos componentes <b>A y B</b> |      |      |      |      |      |       |
| Relación molar de SH : Bi                                    | 0    | 5:1  | 10:1 | 20:1 | 50:1 | 100:1 |
| Tiempo de aplicación [min]                                   | 0    | 40   | 200  | 400  | 1200 | >2000 |

Los ensayos previos V1a a V6f representan ensayos que demuestran la influencia de distintos compuestos **T**, que presentan al menos un grupo tiol, sobre el tiempo de aplicación, así como la posibilidad de poder ajustar el tiempo de aplicación dentro de ciertos límites.

10

Los resultados muestran claramente que mediante el uso de compuestos **T** puede ajustarse el tiempo de aplicación en composiciones de poliuretano de dos componentes, que sin el compuesto **T** no podrían procesarse en absoluto, a través de la relación molar de grupos tiol con respecto a átomos de metal del catalizador.

15 **Tabla 7.** \* Contenido en NCO en % en peso de grupos isocianato con respecto a la composición de poliuretano total.

| Ejemplo   | I-1 | R-1  | R-2 | R-3  | I-2   |
|---|-----|------|-----|------|-------|
| Primer componente <b>A</b> (cantidades en % en peso, con respecto al primer componente <b>A</b> )   |     |      |     |      |       |
| Voranol CP 4755   | 60  | 60,5 | 63  | 62,5 | 61,25 |
| 1,5-Pentanodiol   | 12  | 12   | 12  | 12   | 12    |
| Monarch 570   | 10  | 10   | 10  | 10   | 10    |
| Whitex  | 15  | 15   | 15  | 15   | 15    |
| Thiocure GDMP   | 2,5 | 2,5  | -   | -    | 1,25  |
| Cat. De Bi  | 0,5 | -    | -   | 0,5  | 0,5   |
| TOTAL   | 100 | 100  | 100 | 100  | 100   |
| Segundo componente <b>B</b> ((cantidades en % en peso, con respecto al primer componente <b>B</b> ) |     |      |     |      |       |

(continuación)

| Ejemplo                             | I-1 | R-1 | R-2 | R-3 | I-2 |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Desmodur CD-L                       | 44  | 44  | 44  | 44  | 44  |
| Voranol CP-4755                     | 32  | 32  | 32  | 32  | 32  |
| Whitex                              | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  |
| Monarch 570                         | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |
| TOTAL                               | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Relación de mezcla <b>A:B</b> (v/v) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| Contenido en NCO [%] *              | 6,1 |     |     |     |     |

**Tabla 8.** \* Contenido en NCO en % en peso de grupos isocianato con respecto a la composición de poliuretano total.

| Ejemplo  | I-3  | R-4  | R-5  | R-6  | I-4  |
|--|------|------|------|------|------|
| <b>Primer componente A</b> (cantidades en % en peso, con respecto al primer componente <b>A</b> )  |      |      |      |      |      |
| Voranol CP 4755  | 56   | 56,5 | 59,5 | 59   | 57,5 |
| 1,5-Pentanodiol  | 18   | 18   | 18   | 18   | 18   |
| Monarch 570  | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Whitetex   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Thiocure GDMP  | 3    | 3    | -    | -    | 1,5  |
| Cat. De Bi   | 0,5  | -    | -    | 0,5  | 0,5  |
| TOTAL  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| <b>Segundo componente B</b> (cantidades en % en peso, con respecto al primer componente <b>B</b> ) |      |      |      |      |      |
| Desmodur CD-L  | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   |
| Desmodur 44 MC líquido   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   |
| Voranol CP-4755  | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 |
| Monarch 570  | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Whitetex   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| TOTAL  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Relación de mezcla <b>A:B</b> (v/v)  | 1:1  | 1:1  | 1:1  | 1:1  | 1:1  |
| Contenido en NCO [%] *   | 8,1  |      |      |      |      |

- 5 Los resultados en las tablas 9 y 10 muestran claramente que las composiciones de acuerdo con la invención forman muy rápidamente resistencia, en particular resistencia a la tracción y resistencia a la tracción y al cizallamiento, y son significativamente superiores a las composiciones no de acuerdo con la invención con respecto a las propiedades mecánicas, velocidad de curado e incluso comportamiento de adhesión.

10

**Tabla 9.** "n/b" representa "no determinado".

| Ejemplo   |                    | I-1         | R-1        | R-2        | R-3        | I-2        |
|---|--------------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| Tiempo de aplicación [min]  |                    | 62          | 85         | 75         | 18         | 32         |
| Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa] ( <i>Proporción de rotura cohesiva [%]</i> ) | 1 h NK             | 2,2 (0)     | n/b        | n/b        | 0,84 (0)   | 4,3 (60)   |
|   | 2 h NK             | 12,3 (100)  | 0,1 (0)    | 0,1 (0)    | 1,7 (0)    | 8,7 (100)  |
|   | 4 h NK             | 13,5 (100)  | 0,2 (0)    | 0,2 (0)    | 3,4 (30)   | 10,5 (100) |
|   | 1 d NK             | 14,6 (100)  | 1,1 (0)    | 2,0 (0)    | 9,1 (100)  | 12,4 (100) |
|   | 7 d NK             | 12,8 (100)  | 8,7 (100)  | 11,4 (100) | 13,6 (100) | 11,9 (100) |
| Resistencia a la tracción [MPa] ( <i>módulo E [MPa]</i> )                                       | 1 d NK             | 16,2 (76,7) | 4,1 (130)  | 5,5 (160)  | 12,9 (125) | 13,8 (100) |
|   | 7 d NK             | 14,2 (83,2) | 9,2 (159)  | 9,33 (154) | 12,5 (151) | 10,3 (101) |
|   | 7 d NK + 7 d 90 °C | 20,5 (96)   | 12,7 (178) | 14,2 (177) | 14,2 (139) | 15,0 (107) |
| Alargamiento de rotura [%]  | 1 d NK             | 264         | 18,4       | 34,1       | 213,6      | 218,5      |
|   | 7 d NK             | 195,5       | 97,6       | 131,8      | 139,2      | 107,3      |
|   | 7 d NK + 7 d 90 °C | 352,6       | 170,6      | 224,5      | 172,1      | 233,4      |
| Resistencia al desgarro progresivo [MPa]  | 7 d NK             | 26,4        | 36,3       | 34,5       | 32,4       | 26,9       |
| Tg [°C]   | 7 d NK             | -25,5       | -49,7      | -52,1      | -46,6      | -42,1      |

Tabla 10.

| Ejemplo   |                    | I-3          | R-4        | R-5        | R-6        | I-4        |
|---|--------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|
| Tiempo de aplicación [min]  |                    | 30           | 33         | 32         | 4          | 19         |
| Resistencia a la tracción y al cizallamiento [MPa] ( <i>Proporción de rotura cohesiva [%]</i> ) | 1 h NK             | 5,5 (10)     | 0,2 (0)    | 0,3 (0)    | 1,9 (0)    | 3,4 (0)    |
|   | 2 h NK             | 7,3 (40)     | 0,8 (0)    | 1,1 (0)    | 2,5 (0)    | 4,8 (0)    |
|   | 4 h NK             | 7,9 (100)    | 1,1 (0)    | 1,2 (0)    | 5,4 (0)    | 7,0 (10)   |
|   | 1 d NK             | 14,1 (100)   | 4,2 (50)   | 4,7 (50)   | 8,1 (80)   | 13,0 (100) |
|   | 7 d NK             | 14,7 (100)   | 8,9 (100)  | 11,5 (100) | 12,5 (100) | 13,0 (100) |
| Resistencia a la tracción [MPa] ( <i>módulo E [MPa]</i> )                                       | 1 d NK             | 14,7 (341,6) | 7,2 (349)  | 7,4 (360)  | 12,8 (347) | 14,1 (361) |
|   | 7 d NK             | 20,1 (338)   | 14,1 (456) | 15,2 (483) | 18,4 (391) | 13,7 (450) |
|   | 7 d NK + 7 d 90 °C | 21,5 (353)   | 21,3 (479) | 17,3 (450) | 16,3 (394) | 18,4 (369) |
| Alargamiento de rotura [%]  | 1 d NK             | 132,1        | 4,4        | 4,4        | 94,5       | 93,6       |
|   | 7 d NK             | 266,7        | 175,3      | 177,5      | 231,8      | 52,3       |
|   | 7 d NK + 7 d 90 °C | 237,3        | 314,3      | 132,1      | 99,8       | 191,3      |
| Resistencia al desgarro progresivo [MPa]  | 7 d NK             | 58,8         | 66,0       | 70,8       | 63,3       | 59,3       |
| Tg [°C]   | 7 d NK             | -45,8        | -52,8      | -52,2      | -49,0      | -48,6      |

## REIVINDICACIONES

1. Composición de poliuretano que está constituida por un primer y un segundo componente; donde
- 5 - el primer componente **A** comprende
- al menos un polioliol **A1** con una funcionalidad OH en el intervalo de 1,5 a 4 y un peso molecular promedio (promedio en número)  $M_n$  en el intervalo de 250 a 15.000 g/mol, y
  - 10 - al menos un diol **A2** con dos grupos hidroxilo, que están unidos a través de una cadena de carbono C2 a C9, y
  - al menos un compuesto **T**, que presenta al menos un grupo tiol; y
- el segundo componente **B** comprende
- 15 - al menos un poliisocianato **I**;
- donde en uno de los dos componentes está contenido adicionalmente al menos un catalizador metálico **K** para la reacción de grupos hidroxilo y grupos isocianato, que puede formar tiocomplejos, y
- 20 el segundo componente contiene tanto poliisocianato **I** que al menos está contenido el 5 % en peso, con respecto a la composición de poliuretano total, de grupos isocianato, y la relación molar de todos los grupos tiol del al menos un compuesto **T** con respecto a todos los átomos de metal del al menos un catalizador metálico **K** se encuentra entre 1:1 y 250:1.
2. Composición de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el catalizador metálico **K** comprende un compuesto de bismuto(III), preferentemente un carboxilato de bismuto(III).
- 25 3. Composición de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por que** el compuesto de bismuto(III) presenta adicionalmente un ligando de 8-hidroxiquinolina o un ligando de 1,3-cetoamida.
- 30 4. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el diol **A2** es un diol alifático lineal con dos grupos hidroxilo primarios, que están unidos a través de una cadena de carbono C4 a C9, en particular seleccionado del grupo que está constituido por 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,9-nonanodiol.
- 35 5. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el al menos un compuesto **T** comprende un compuesto de politiol con 2 a 6 grupos tiol o un mercaptosilano.
6. Composición de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** el al menos un compuesto **T** se selecciona del grupo que está constituido por di(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, dimercaptoacetato de etilenglicol, hexa(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.
- 40 7. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la relación molar de todos los grupos tiol del al menos un compuesto **T** con respecto a todos los átomos de metal del al menos un catalizador metálico **K** se encuentra entre 5:1 y 100:1.
- 45 8. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el catalizador metálico **K** está contenido en el primer componente **A**.
9. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el
- 50 polioliol **A1** comprende un polieterpolioliol.
10. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el poliisocianato **I** es una forma líquida a temperatura ambiente de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetanodiisocianato y mezclas discrecionales de estos isómeros (MDI) en forma de MDI polimérico o MDI con proporciones de oligómeros o
- 55 derivados, en particular carbodiimidias.
11. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el segundo componente **B** contiene un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato.
- 60 12. Composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición contiene menos del 0,5 % en peso, con respecto a toda la composición, de ácidos carboxílicos.
13. Procedimiento para la adhesión de un primer sustrato con un segundo sustrato, que comprende las etapas
- 65 - mezclar el primer y el segundo componente de una composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12,

## ES 2 913 663 T3

- aplicar la composición de poliuretano mezclada sobre al menos una de las superficies de sustrato que van a adherirse,
- unir los sustratos que van a adherirse en el intervalo del tiempo abierto,
- curar la composición de poliuretano.

5

14. Artículo producido a partir del procedimiento para la adhesión de acuerdo con la reivindicación 13.

15. Uso de una composición de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como adhesivo estructural para la adhesión de dos sustratos o como matriz en materiales compuestos.