

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 872**

51 Int. Cl.:

C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2018** **PCT/US2018/019864**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2018** **WO18160535**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2018** **E 18710639 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023** **EP 3589671**

54 Título: **Sistema adhesivo multicomponente**

30 Prioridad:

01.03.2017 GB 201703336

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2024

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

POWER, HANNAH TERESA;
PARENT, NATHALIE y
LOARTE, LUCIA BLANCO

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 972 872 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

Sistema adhesivo multicomponente

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sistema adhesivo de uretano multicomponente que comprende un componente prepolimérico y un componente curativo. El sistema adhesivo es adecuado como composición adhesiva sin imprimación y resistente a altas temperaturas.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Los adhesivos de uretano se utilizan habitualmente para unir piezas de composite de resina polimérica reforzada con fibra, especialmente en la industria del automóvil. Los plásticos reforzados con fibras, como el compuesto de moldeo de láminas (SMC), el moldeo por transferencia de resina (RTM), el compuesto de moldeo a granel (BMC) y los polímeros de dicitopentadieno reforzado (DCPD), se utilizan habitualmente para formar paneles de carrocería y otros componentes exteriores de automóviles, camiones y otros vehículos. Estas piezas suelen ensamblarse entre sí o con el resto del vehículo mediante el uso de un adhesivo. Los compuestos reforzados con fibra (también denominados preimpregnados o plásticos reforzados con fibra (FRP)) pueden incluir fibra de vidrio y/o fibra de carbono. Los adhesivos comercialmente útiles consiguen una elevada fuerza de adhesión a una superficie de material compuesto reforzado con fibras sin necesidad de tratar la superficie del sustrato, por ejemplo, sin necesidad de imprimación (denominados en la presente memoria materiales compuestos reforzados con fibras sin imprimación). Por ejemplo, el documento US-4876308 enseña un adhesivo de poliuretano de dos componentes que comprende un componente curativo de poliéter o poliéster líquido libre de nitrógeno y un componente prepolímero de uretano que contiene grupos NCO libres, en el que la proporción de los grupos NCO libres en el componente prepolímero con respecto a los grupos OH y NH en el componente curativo es de al menos 1,2. Los sistemas adhesivos de poliuretano de dos componentes desvelados en los documentos US-5175228 y US-5340901 se adhieren a superficies sin tratamiento y, al mismo tiempo, presentan una alta resistencia a la temperatura, es decir, resisten la degradación y/o el fallo de la unión adhesiva a temperaturas elevadas.

Es un objeto de la presente invención mejorar la fuerza adhesiva de los sistemas adhesivos de uretano de dos componentes y de las piezas de composite en las que se utilizan como adhesivos, particularmente en un amplio intervalo de temperaturas, y particularmente a altas temperaturas. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un sistema adhesivo de uretano de dos componentes que presente una excelente fuerza de adhesión a una serie de sustratos, incluidos compuestos reforzados con fibra, metales revestidos, como láminas metálicas revestidas con epoxi, por ejemplo, aluminio o acero, y materiales poliméricos (incluidos poliolefina, poliéster, poliamida, policarbonato y acrilonitrilo butadieno estireno), especialmente en un amplio intervalo de temperaturas y, en particular, a altas temperaturas. Por lo tanto, es un objeto de la presente invención mejorar no sólo la fuerza de unión adhesiva, sino también la resistencia al calor de la unión adhesiva. El documento US 2011/0059318 desvela composiciones adhesivas de uretano que comprenden polioles basados en amidas. Los polioles de amida comprenden el producto de reacción de un reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido láctico, ésteres de ácido láctico, lactona, ácido glicólico, ésteres de ácido glicólico y sus combinaciones con una o más aminas. Las composiciones adhesivas de uretano pueden aplicarse en procedimientos de fabricación de una instalación de baldosas. El documento DE 19945831 desvela un prepolímero que contiene grupos isocianato obtenible por reacción en varias etapas de al menos un isocianato con al menos dos compuestos que tienen al menos dos átomos H que pueden reaccionar con grupos isocianato. Los compuestos tienen (a) al menos un alcohol poliéster y (b) al menos un alcohol poliéter con un átomo de halógeno en la molécula, en presencia de compuestos que contienen fósforo que no tienen grupos que reaccionen con isocianatos. El documento EP 2360197 desvela una composición de prepolímero de poliisocianato (I), obtenida mezclando poliisocianatos con compuestos que tienen grupos isocianato-reactivos, propelente, retardantes de llama, catalizadores, agentes quelantes y, opcionalmente, otros aditivos, en la que los poliisocianatos se utilizan en una cantidad, relacionada con los componentes utilizados, tal que se contienen más grupos isocianato que grupos isocianato-reactivos.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La FIG. 1 muestra un diagrama de dos sustratos pegados con adhesivo que tienen una fuerza de tracción F en la misma dirección del eje de la unión pegada y de los sustratos.

La FIG. 2 muestra un diagrama del borde de los sustratos adheridos.

La FIG. 3 muestra un diagrama de los modos de fallo de los sustratos adheridos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sistema adhesivo de uretano multicomponente que comprende:

(A) un componente prepolimérico fabricado con:

- (i) uno o más intermedios de polioliol, y
- (ii) uno o más isocianatos; y

(B) un componente curativo que comprende:

- (i) uno o más polioles, y
- (ii) uno o varios catalizadores,

en el que el sistema adhesivo comprende además de 0,1 a 10,0 % en peso basado en el peso total del sistema adhesivo de uretano multicomponente de una organoarcilla y de 0,1 a 10,0 % en peso basado en el peso total del sistema adhesivo de uretano multicomponente de un poliéter polioliol halogenado.

La organoarcilla puede estar presente en el componente prepolimérico y, opcionalmente, también en el componente curativo. En una realización no limitante, la organoarcilla está presente en el componente curativo.

Se ha descubierto, inesperadamente, que dichos sistemas adhesivos presentan una fuerza de unión adhesiva superior a una serie de sustratos, incluidos los compuestos reforzados con fibra (en particular, compuestos reforzados con fibra sin imprimación), y en una serie de temperaturas.

El sistema adhesivo de uretano multicomponente es preferentemente un sistema de dos componentes. Por lo tanto, el sistema adhesivo es convenientemente un sistema de dos componentes que comprende el componente prepolimérico y el componente curativo.

El sistema de uretano de la presente invención es una composición multiparte no curada que contiene un componente prepolímero de uretano y un componente curativo.

El componente prepolímero

Preferentemente, el polioliol intermedio se selecciona del grupo que consiste en polioles de poliéter, polioles de poliéster y sus combinaciones. El polioliol intermedio puede comprender uno o más tipos diferentes de poliéter polioliol y/o uno o más tipos diferentes de poliéster polioliol. El polioliol intermedio es preferentemente un polioliol intermedio con terminación primaria en hidroxilo. Por lo tanto, preferentemente el polioliol intermedio es un polioliol poliéter, o un polioliol poliéster, que tiene grupos hidroxilo primarios.

El polioliol intermedio es preferentemente un líquido. El intermedio de polioliol presenta preferentemente un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000 daltons y, deseablemente, de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 9.000 daltons. La determinación del peso molecular puede realizarse en un sistema HPLC Hewlett-Packard Serie 1050 equipado con dos columnas GPC Ultrastayragel,¹⁰³ y¹⁰⁴ Å (5 µm mixto, 300 mm x 19 mm, Waters Millipore Corporation, Milford, MA, EE.UU.) y THF como fase móvil. El peso molecular se calcula por comparación con los tiempos de retención de los estándares de poliestireno. Los pesos moleculares a los que se hace referencia aquí se miden con este procedimiento, a menos que se indique lo contrario.

Puede utilizarse una amplia gama de poliéteres o polioles de poliéster como intermedios de polioliol, incluidos dioles, trioles, tetroles y similares.

Los poliéteres polioles se fabrican generalmente haciendo reaccionar un óxido de alquileo que tenga de 2 a 10 átomos de carbono, como el óxido de propileno, con una base fuerte, como el hidróxido de potasio, preferentemente en presencia de agua, glicoles, etcétera. Los poliéteres polioles también pueden fabricarse por polimerización de apertura de anillo de tetrahidrofurano o epiclorhidrina utilizando catalizadores ácidos. Excepto en el caso de los polioles fabricados a partir de óxido de etileno o politetrahidrofurano, para obtener grupos finales hidroxilo primarios, suelen estar terminados con óxido de etileno. Ejemplos de poliéteres que pueden utilizarse son los que se producen por polimerización de tetrahidrofurano o epóxidos (como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o epiclorhidrina), o por adición de compuestos de epóxido (preferentemente óxido de etileno u óxido de propileno), solos, en una mezcla o en sucesión, a componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos como agua, alcoholes polihídricos, amoníaco o aminas polifuncionales. También pueden utilizarse polioles de poliéter injertados, como los injertados con estireno o acrilonitrilo. Un poliéter intermedio preferente es un polipropileno éter diol o triol que contenga grupos terminales hidroxilo primarios.

Los poliéteres que tienen una cadena muy ramificada se preparan fácilmente a partir de óxidos de alquileo e iniciadores que tienen una funcionalidad de hidrógeno activo superior a dos. Los iniciadores funcionales superiores que son útiles con los óxidos de alquileo incluyen polioles, poliaminas y aminoalcoholes que tienen un total de tres o más átomos de hidrógeno reactivos en los grupos hidroxilo y amino primario o secundario y que generalmente tienen hasta 12 átomos de carbono. Los polioles adecuados incluyen trioles, como glicerol, trimetilolpropano, butanotrioles, hexanetrioles, trialcanolaminas, diversas dietilentriaminas, como eritritol y pentaeritritol; pentoles, hexoles, como dipentaeritritol y sorbitol; así como alquilglucósidos, hidratos de carbono, ésteres polihidroxilados de ácidos grasos,

como el aceite de ricino; y derivados alquilados polioxilados o compuestos polifuncionales que tengan tres o más átomos de hidrógeno reactivos, tales como el producto de reacción del trimetilolpropano, el glicerol y otros polioles con óxido de etileno, óxido de propileno u otros epóxidos o copolímeros de los mismos, por ejemplo, copolímeros de óxidos de etileno y propileno, en los que el óxido de etileno se utiliza en una cantidad molar no superior al 20 por ciento molar en comparación con otros óxidos de alquileo como el óxido de propileno. Los ejemplos de aminoalcoholes funcionales superiores e iniciadores de poliaminas incluyen etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, 2-amino-2(hidroximetil)-1,3-propanodiol, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y urea, así como diversas poliaminas arílicas como la 4,4',4"-metilidinetriánilina.

Los polioles de poliéster se forman a partir de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 15 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen de 2 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen los siguientes: etilenglicol, propilenglicol como 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, glicerol; pentaeritritol; trimetilolpropano; 1,4,6-octanetriol; butanodiol; pentanodiol; hexanodiol; dodecanodiol; octanodiol; cloropentanodiol, éter monoalílico de glicerol; éter monoetilico de glicerol, dietilenglicol; 2-etilhexanodiol-1,4; ciclohexanodiol-1,4; 1,2,6-hexanetriol; 1,3,5-hexanetriol; 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano y similares.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen los siguientes: ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido tetracloroftálico; ácido maleico; ácido dodecilmaleico; ácido octadecenilmaleico; ácido fumárico; ácido aconítico; ácido trimelítico; ácido tricarbálico; ácido 3,3'-tiodipropiónico; ácido succínico; ácido adípico; ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; ácido 1,4-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico; ácido 3-metil-3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico y los correspondientes anhídridos ácidos, cloruros ácidos y ésteres ácidos, como el anhídrido ftálico, el cloruro de ftalilo y el éster dimetilico del ácido ftálico. Los ácidos policarboxílicos preferentes son los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos que no contienen más de 14 átomos de carbono y los ácidos dicarboxílicos aromáticos que no contienen más de 14 átomos. Cualquier alcohol polihídrico que tenga más de 2 grupos hidroxilo o cualquier ácido policarboxílico que tenga más de 2 grupos carboxílicos utilizados para fabricar los poliésteres se utilizan preferentemente sólo en cantidades muy pequeñas (preferentemente menos de aproximadamente 10 mol%, preferentemente menos de 5 mol%, preferentemente menos de 1 mol% del poliol de poliéster) para evitar la reticulación y la gelificación.

Opcionalmente, pueden utilizarse cantidades menores de alcoholes polihídricos en combinación con el intermedio de poliol mencionado anteriormente. Los alcoholes polihídricos adecuados tienen generalmente de 2 a 15 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butano diol, 2,3-butano diol, 1,5-pentanodiol, glicerol, sorbitol, pentaeritritol, dipropilenglicol, dietilenglicol y similares. La cantidad de tales alcoholes polihídricos es generalmente de aproximadamente 0 o 1 a aproximadamente 40 partes en peso y preferentemente de aproximadamente 0 o 1 a aproximadamente 10 partes en peso basadas en 100 partes en peso total del intermedio de poliol.

También son adecuados los poliésteres de lactonas (por ejemplo, ϵ -caprolactona) y poliacetales, policarbonatos o polibutadienos que contengan grupos hidroxilo terminales.

Los polioles intermedios particularmente preferentes incluyen el éter de polipropileno, el éter de polil-1,2-butileno y el éter de polil-1,4-tetrametileno, tapados en sus extremos de modo que tengan grupos finales hidroxilo primarios, así como los dioles de ϵ -polipoliocaprolactona.

El isocianato utilizado en el componente prepolimérico es preferentemente un poliisocianato. El componente prepolimérico puede estar fabricado con uno o más isocianatos (preferentemente poliisocianatos).

Preferentemente, el poliisocianato tiene la fórmula $R(NCO)_n$ en que n es un número entero de 2, 3 o 4, siendo preferente 2 o aproximadamente 2. Se apreciará que, dado que pueden utilizarse combinaciones de varios poliisocianatos, la cantidad equivalente de isocianato puede variar y puede no ser un número entero. R se selecciona entre: una fracción alifática que tenga de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 15 átomos de carbono; una fracción aromática (incluida una fracción aromática alifática y preferentemente alquil-sustituida) que tenga de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 15 átomos de carbono; y combinaciones de las mismas. Son preferentes los isocianatos aromáticos (incluidos los isocianatos aromáticos sustituidos por alifáticos) ya que tienen velocidades de reacción más rápidas que los isocianatos alifáticos.

Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen: 1,6-diisocianato hexano; 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno diisocianato; p- y m-tetrametil xileno diisocianato; 4,4-metilen difenil isocianato (MDI); diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (MDI hidrogenado); p- y m-fenileno diisocianato; 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato (TDI); dureno-1,4-diisocianato; isoforona diisocianato; isopropileno-bis-(p-fenil isocianato); y sulfona-bis(p-fenil isocianato). Otros ejemplos de isocianatos adecuados incluyen: 1,5-naftalendiisocianato; cumeno-2,4-diisocianato; 4-metoxi-1,3-fenilendiisocianato; 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato; 4-bromo-1,3-fenilendiisocianato; 4etoxi-1,3-fenilendiisocianato; 2,4'-diisocianatodifeniléter; 4,4'-difenildiisocianato; 4,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato; 1,10-antracenediisocianato; 4,4'-diisocianatodibencil; 3,3-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano; 2,6-di-metil-4,4'-diisocianatodifenil, y similares, y

sus combinaciones. Son preferentes el TDI, el MDI y los diisocianatos de difenilmetano basados en el MDI. Son preferentes especialmente el MDI y los diisocianatos de difenilmetano basados en MDI.

El poliisocianato puede ser un poliisocianato polimérico, como el polimetileno polifenil isocianato (PMDI; $[C_6H_3(NCO)CH_2]_n$; o poli[(fenil isocianato)-co-formaldehído]), preferentemente en el que n es tal que proporciona un Mn de no más de aproximadamente 500, particularmente cuando se utiliza en combinación con el poliisocianato de fórmula $R(NCO)_n$ antes mencionado.

Preferentemente, el poliisocianato se selecciona entre diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos poliméricos (en particular PMDI), y en particular sus combinaciones, preferentemente combinaciones que tengan una fracción relativamente menor de uno o más diisocianatos de difenilmetano y una fracción relativamente mayor de poliisocianatos poliméricos, y que tengan preferentemente una funcionalidad de isocianato media de aproximadamente 2 a aproximadamente 3,2. En una realización preferente, el poliisocianato es una combinación de diisocianato de difenilmetano y PMDI, que comprende preferentemente una fracción relativamente menor de diisocianato de difenilmetano y una fracción relativamente mayor de PMDI.

También son útiles los diisocianatos preparados mediante el revestimiento de dioles de bajo peso molecular (es decir, con un Mn inferior a 300 aproximadamente), dioles éster o diaminas con diisocianatos. Los ejemplos incluyen los productos de reacción de un mol de 1,4-butanodiol o bis(4-hidroxitil)-succinato (peso molecular=262) con dos moles de diisocianato de hexametileno. Puede emplearse cualquier combinación de diisocianatos. Pueden utilizarse ventajosamente combinaciones de isocianatos alifáticos de reacción más lenta con isocianatos aromáticos de reacción más rápida.

El prepolímero comprende deseablemente isocianato libre, es decir, grupos NCO libres. Estos grupos NCO libres pueden existir en los extremos del prepolímero de uretano y/o en poliisocianatos sin reaccionar, etc. El componente prepolímero se fabrica a partir de un poliol intermedio y una gran cantidad equivalente en exceso de un poliisocianato, con el fin de generar estos grupos NCO libres. Preferentemente, la relación equivalente entre la cantidad de poliisocianato utilizada para hacer el prepolímero y el poliol intermedio que contiene hidroxilo (es decir, $NCO:OH$) es preferentemente de al menos 2,0, preferentemente de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 75, preferentemente de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 50, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 35, basándose en el poliol intermedio.

El componente prepolímero también puede contener diversos aditivos o materiales de relleno convencionales en cantidades convencionales. Los aditivos convencionales incluyen antioxidantes, inhibidores de la luz ultravioleta, plastificantes, agentes espesantes y similares. Los ejemplos de materiales de relleno que son generalmente minerales (es decir inorgánicos), normalmente en forma de polvo, y que también sirven para ajustar la viscosidad del componente prepolímero incluyen mica molida, talco, arcilla de caolín, carbonato cálcico, sulfato cálcico, sílice coloidal, sílice pirógena, wollastonita, ballotini, microesferas huecas de vidrio, fibras de vidrio, carbono y grafito, óxidos metálicos (como cinc, titanio, circonio y similares), cuarzo molido, silicatos metálicos, polvos metálicos (como plomo, aluminio, bronce y similares). Un material de relleno preferente es el talco. La cantidad de material de relleno es generalmente una cantidad efectiva para producir una viscosidad tal que el componente prepolimérico pueda ser bombeado fácilmente a través de equipos de procesamiento tales como máquinas adhesivas medidoras-mezcladoras. Preferentemente, tal cantidad efectiva es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso, y preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 partes en peso, por 100 partes en peso del prepolímero.

El componente prepolimérico comprende además preferentemente una cantidad eficaz de uno o más estabilizadores de vida útil para que los componentes, y en particular los catalizadores, se mantengan en una condición estable, como es convencional en la técnica. Un estabilizador puede estar presente en el componente prepolimérico o en el componente curativo, o en ambos, y preferentemente está presente al menos en el componente curativo. El estabilizador puede ser un desecante. Los estabilizadores adecuados de vida útil incluyen los tamices moleculares, como los aluminosilicatos cristalinos de potasio, sodio o calcio, y los aluminofosfatos de potasio, sodio o calcio, y similares. El estabilizador de vida útil puede ser una zeolita. La cantidad de estabilizador de vida útil en un componente dado (es decir, el componente prepolimérico o el componente curativo) es generalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15,0 por ciento en peso y preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso del componente en el que está contenido.

Si se desea que el sistema o composición adhesiva de poliuretano tenga un color o matiz, puede utilizarse cualquier pigmento o tinte convencional en cantidades convencionales. Por lo tanto, puede utilizarse cualquier pigmento conocido en la técnica y en la bibliografía, como dióxido de titanio, óxido de hierro, negro de humo y similares, así como diversos colorantes, siempre que no interfieran con las diversas reacciones del uretano. Los pigmentos, colorantes, etc., pueden utilizarse en el componente prepolimérico, en el componente curativo o en ambos.

El componente prepolímero se fabrica generalmente añadiendo el poliol intermedio a un reactor junto con otros aditivos como un antioxidante, un relleno, un estabilizador de estantería y similares. A continuación, se calienta el contenido del reactor con los distintos ingredientes mezclados y se aplica vacío para eliminar la humedad. Los uno o más isocianatos se añaden después de haber eliminado la humedad. En ausencia de un catalizador, la formación de un

prepolímero se produce generalmente a una temperatura elevada comprendida entre aproximadamente la temperatura ambiente y aproximadamente 150°C, dependiendo la temperatura específica del tipo de poliol intermedio y del tipo de isocianatos. Si el componente prepolimérico contiene un catalizador de uretano, la reacción del prepolímero se producirá a una temperatura más baja.

5 **El componente curativo**

El poliol del componente curativo es un agente de curado que sirve adecuadamente como agente de reticulación. Por lo tanto, el poliol del componente curativo es adecuadamente de un tipo tal que se forma un adhesivo de poliuretano reticulado tras el curado del sistema adhesivo. Por lo tanto, si el poliol intermedio y el isocianato del componente prepolimérico son esencialmente difuncionales, el poliol del componente curativo contiene convenientemente suficientes hidroxilos con más de dos grupos OH por molécula para que se forme una red reticulada estable tras el curado. Alternativamente, si el poliol intermedio o el isocianato del componente prepolimérico tienen una funcionalidad significativamente superior a 2, el poliol del componente curativo puede tener una funcionalidad de 2, u opcionalmente superior a 2, para formar la red reticulada.

Preferentemente, el poliol no contiene nitrógeno. Preferentemente, un poliol sin nitrógeno no contiene un átomo de nitrógeno en la cadena principal del polímero, y preferentemente un poliol sin nitrógeno no contiene ningún átomo de nitrógeno ni en la cadena principal del polímero ni en ningún grupo(s) colgante(s). Preferentemente, el poliol del componente curativo es un poliéter o un poliol de poliéster.

El poliol del componente curativo puede seleccionarse entre dioles, trioles, tetroles, pentoles, hexoles y similares, y preferentemente entre trioles, tetroles, pentoles, hexoles y similares.

El poliol del componente curativo puede seleccionarse independientemente de los compuestos descritos anteriormente para el poliol intermedio utilizado para formar el prepolímero. El poliol del componente curativo puede ser el mismo que el poliol intermedio utilizado para formar el prepolímero.

Los polioles adecuados incluyen los alquilos, aromáticos o dioles aromáticos sustituidos por alquilos que tienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Otros polioles adecuados son los alcoholes polihídricos que tienen de 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y de 3 a 8 grupos hidroxilo, como los trioles, tetraoles, pentoles, hexoles y similares. Los ejemplos específicos incluyen glicerol, eritritol, pentaeritritol, arabitol, sorbitol, trimetilol propano, los diversos aductos de etileno u óxido de propileno de trimetilol propano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol y similares. Otros polioles adecuados son los poliéteres de poliol descritos anteriormente para el poliol intermedio. También son adecuados los polioles de poliéter injertados con estireno o acrilonitrilo, nitrilo metilacrílico y similares, y aunque tales compuestos de poliol tienen un átomo de nitrógeno, el átomo de nitrógeno se encuentra en la parte injertada del polímero u oligómero. Otros polioles adecuados son los hidratos de carbono, como los disacáridos y especialmente los monosacáridos, junto con productos de reacción de los mismos con alcoholes que tengan de 1 a 5 átomos de carbono, como por ejemplo el alquilglucósido, y similares. Algunos ejemplos de disacáridos específicos son la sacarosa, la lactosa y la maltosa. Los ejemplos de monosacáridos incluyen las diversas pentosas como arabinosa, xilosa, lixosa, ribosa, así como las diversas hexosas como glucosa, gulosa, manosa, galactosa, talosa, alosa, altrosa, idosa, fructosa, sorbosa y similares. De los diversos hidratos de carbono, son preferentes los diversos alquilglucósidos cuyo grupo alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de polioles preferentes en el componente curativo incluyen aductos de óxido de etileno o propileno de trimetilol propano, pentaeritritol, glicerol, alquilglucósidos o carbohidratos, siendo preferente el aducto de óxido de propileno de pentaeritritol (también denominado propoxilato de pentaeritritol).

Preferentemente, un poliol del componente curativo tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000 daltons, deseablemente de 2.000 a 9.000 daltons. Otro poliol preferente en el componente curativo tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 400 a aproximadamente 1.000 daltons, preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 800 daltons.

Preferentemente, el componente curativo contiene una pluralidad de polioles. Cada uno de los polioles se selecciona independientemente entre dioles, trioles, tetroles, pentoles, hexoles y similares, como se ha descrito anteriormente.

Preferentemente, al menos uno de la pluralidad de polioles tiene un peso molecular promedio en número de 2.000 a 9.000 Daltons, y preferentemente tales polioles son al menos trifuncionales (y preferentemente trifuncionales), y preferentemente tales polioles constituyen al menos el 50 % en peso (y preferentemente al menos el 60 % en peso) de la fracción de poliol en el componente curativo.

Preferentemente, al menos uno de la pluralidad de polioles tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 400 a aproximadamente 1.000 Daltons (preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 800 Daltons), y preferentemente tales polioles son al menos trifuncionales (preferentemente trifuncionales o tetrafuncionales), y preferentemente tales polioles constituyen menos del 50 % en peso (y preferentemente no más del 40 % en peso, preferentemente no más del 30 % en peso, preferentemente no más del 25 % en peso) de la fracción de poliol en el componente curativo.

Preferentemente, el componente curativo comprende además un extensor de cadena, como es conocido en la técnica. Los extensores de cadena particularmente preferentes en la presente invención se seleccionan a partir de polioles, preferentemente dioles, tales como dioles de alquilo C₁₋₁₀, más típicamente dioles de alquilo C₁₋₆, por ejemplo metilpropanodiol (MPD), 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO) y trimetilolpropano monoalil éter (TMPME).
 5 Preferentemente, dichos polioles tienen un peso molecular promedio en número no superior a 200 aproximadamente. Preferentemente, dichos polioles constituyen menos de aproximadamente el 10 % en peso, y preferentemente entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 10 % en peso, de la fracción de polioli en el componente curativo.

Preferentemente, el componente curativo también contiene una o más aminas. Una amina puede servir adecuadamente para proporcionar resistencia al pandeo después de que el componente prepolímero se mezcle con el componente curativo. La amina reacciona generalmente con una cantidad equivalente de un grupo isocianato libre (NCO) en el componente prepolímero para producir una poliurea. La reacción suele ser muy rápida y la poliurea producida forma una fuerte red de enlaces de hidrógeno y aumenta significativamente la viscosidad del adhesivo mezclado antes del curado, por lo que proporciona resistencia al pandeo antes del curado. La amina es preferentemente una amina primaria o secundaria.

La amina puede ser alifática, cicloalifática o aromática, y es preferentemente alifática o cicloalifática, preferentemente cicloalifática. La amina puede ser una amina di- o multifuncional que tenga entre 1 y 14 átomos de carbono, preferentemente entre 2 y 8 átomos de carbono. La amina que proporciona resistencia al pandeo se selecciona preferentemente entre aminas secundarias, aminas aromáticas primarias y aminas cicloalifáticas primarias. Los ejemplos de compuestos amínicos adecuados incluyen la dietilentriamina, la etilendiamina, la tetrametilendiamina, la pentametilendiamina, la hexametilendiamina, el 2,5-diamina-n-hexano, el bis(p-aminociclohexil)metano, la xilendiamina, las naftaleno diaminas (en particular la 1,8-naftaleno diamina), la piperazina y el 1,3-diaminopropanol-2. Las aminas que proporcionan resistencia al pandeo están preferentemente presentes de tal manera que la cantidad total de la amina es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 partes en peso y preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 partes en peso por 100 partes en peso del componente curativo.

Una o más aminas también pueden estar presentes en el componente curativo como un extensor de cadena, como es convencional en el arte, particularmente donde la amina es una amina secundaria. Esta amina es preferentemente una diamina, preferentemente una diamina aromática, preferentemente una diamina aromática sustituida por alquilo. La amina tiene preferentemente un peso molecular promedio en número inferior a 500. Los ejemplos adecuados son Lonzacure® DETDA 80 (dietil tolueno diamina, disponible comercialmente en Lonza Ltd., Suiza) y Ethacure® 300 (dimetil tiotolueno diamina, disponible comercialmente en Albermarle Corporation, Baton Rouge, LA).

Cuando está presente un extensor de cadena, la cantidad total de extensor de cadena es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes en peso, preferentemente al menos aproximadamente 1 parte en peso, preferentemente al menos aproximadamente 3 partes en peso, preferentemente al menos aproximadamente 5 partes en peso, por 100 partes en peso del componente curativo.

La cantidad combinada del polioli y la amina es preferentemente tal que la relación equivalente de los grupos NCO libres del componente prepolímero a los grupos OH y NH curativos del componente curativo es de al menos 1,2 o de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,0, deseablemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,6 y preferentemente de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,5. La utilización de tal exceso de isocianato da lugar a la formación de varios grupos además de los uretanos, como alofanato, biuret, carbodiimida y similares, proporcionando un adhesivo de poliuretano curado que presenta una buena adhesión a un sustrato de metal o compuesto reforzado con fibra sin necesidad de ningún tratamiento previo de la superficie.

El componente curativo contiene uno o más catalizadores, preferentemente en el que la cantidad de catalizador es de al menos 0,01, preferentemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0, preferentemente de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,50, preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,50 % en peso, basado en el peso total del componente curativo.

El catalizador en el componente curativo puede seleccionarse, y preferentemente se selecciona, de uno o más catalizadores de uretano, y preferentemente es un catalizador de uretano único. El catalizador de uretano es convenientemente un líquido. Los catalizadores de uretano adecuados son catalizadores de estaño, convencionales en la técnica, entre los que se incluyen: carboxilatos de estaño como acetato de estaño, octoato de estaño, laurato de estaño, oleato de estaño, y similares; y sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, di-2-etilhexoato de dibutilestaño, diacetato de dilaurilestaño, diacetato de dioctilestaño, o similares. También puede utilizarse sulfuro de dialquilestaño, como sulfuro de dibutilestaño, hidróxido de dialquilestaño, óxido de dialquilestaño o dicloruro de dialquilestaño. El alquilo se selecciona preferentemente entre alquilo C₁₋₂₀, preferentemente C₁₋₁₀, preferentemente C₂₋₆, y particularmente entre butilo, preferentemente n-butilo. Otros catalizadores de uretano adecuados son los compuestos organomercuriados y orgánicos de bismuto, en los que la parte orgánica es una fracción alifática y, preferentemente, una fracción alquímica de 2 a 20 átomos de carbono. También pueden utilizarse aminas terciarias como la trietilamina, la bencildimetilamina, la trietilendiamina y la tetrametilbutanodiamina. Los catalizadores de amina terciaria, cuando se utilizan, se emplean preferentemente en cantidades de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso por 100 partes en peso del componente curativo.

El catalizador también puede seleccionarse de entre los llamados catalizadores de trimerización, que son convencionales en la técnica, como los desvelados en el documento US-5175228. Los ejemplos de catalizadores de trimerización incluyen aminas; fosfinas; alcóxidos; óxidos metálicos; hidróxidos de N, P, As o Sb cuaternarios; carboxilatos metálicos; organometálicos que contienen Zn, Si, Sn, Pb o Sb y O, N o S; quelatos metálicos; hidruros metálicos; ácidos orgánicos, inorgánicos o de Lewis; catalizadores combinados; zwitteriones; carboxilatos de amonio cuaternario; 2,4,6 tris(dimetilaminometil)fenol; N,N',N'' tris(dimetilaminopropil)sym-hexahidrotiazina; y sus combinaciones. Otros ejemplos de catalizadores de trimerización son el hidróxido de bencilo trimetilamonio, el metóxido de bencilo trimetilamonio, el acetato de potasio, el etóxido de potasio, el octoato de potasio, el ftalimuro de potasio, dihidrobis(2-metoxietoxi)hidruro de aluminio sódico, etóxido sódico, metóxido sódico, aminas terciarias como el 2-etilhexanoato de trimetil-2-hidroxipropilamonio y el 2-etilhexanoato de tetrametilamonio, o sus combinaciones.

Preferentemente, el catalizador del componente curativo se selecciona entre los catalizadores de uretano descritos anteriormente, opcionalmente en combinación con uno o más catalizadores de trimerización descritos anteriormente, y preferentemente el catalizador del componente curativo se selecciona únicamente entre los catalizadores de uretano (es decir, en ausencia de un catalizador de trimerización).

Opcionalmente, el componente curativo puede comprender uno o más isocianatos, y preferentemente uno o más poliisocianatos. Los isocianatos adecuados se seleccionan preferentemente entre los isocianatos descritos anteriormente para el componente prepolimérico. El isocianato del componente curativo puede ser igual o diferente al isocianato del componente prepolimérico. Cuando el componente curativo puede comprender uno o más isocianatos, la cantidad de isocianato en el componente curativo está presente preferentemente en una cantidad de hasta aproximadamente el 10 % en peso, en peso total del componente curativo.

El componente curativo puede contener opcionalmente diversos aditivos como pigmentos, colorantes, materiales de relleno, plastificantes, antioxidantes y similares, como es convencional en la técnica y se describe anteriormente para el componente prepolímero. En general, dichos compuestos pueden utilizarse sólo en el componente curativo o en el prepolímero, o en ambos componentes. Preferentemente, el componente curativo contiene cantidades significativas de materiales de relleno como se describe anteriormente en la presente memoria, en particular talco, arcilla de caolín, carbonato cálcico de sílice y similares. Es preferente la sílice pirogénica para evitar la sedimentación de los materiales de relleno. Preferentemente, el componente curativo también contiene pigmentos y/o tintes, como se ha comentado anteriormente en la presente memoria. Las cantidades, así como el tipo, de aditivos son bien conocidos en la técnica, y se describen más adelante en la presente memoria.

Los diversos ingredientes del componente curativo pueden añadirse generalmente de cualquier manera y mezclarse con ellos. Los ingredientes del componente curativo son convenientemente líquidos, incluyendo el agente reticulante de polioliol, el catalizador y cualquier amina primaria. El componente curativo puede ser líquido y cualquier ingrediente no líquido, como los pigmentos, puede mezclarse fácilmente con él.

La organoarcilla

La organoarcilla puede estar presente en el componente prepolimérico, en el componente curativo o en ambos. Preferentemente, la organoarcilla está presente al menos en el componente prepolimérico y, en una realización preferente, está presente sólo en el componente prepolimérico.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "organoarcilla" se refiere a un mineral de arcilla filosilicato natural que ha sido modificado químicamente por uno o más compuestos orgánicos, preferentemente un compuesto orgánico (o sal) que comprende un catión, preferentemente en el que el compuesto orgánico se selecciona del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario, compuestos de sulfonio y mezclas de los mismos, y preferentemente en el que el compuesto orgánico es un compuesto de amonio cuaternario. Se apreciará que la sal orgánica que comprende un catión tiene una carga positiva localizada en un solo átomo o en un pequeño grupo de átomos dentro del compuesto. La preparación de este tipo de minerales arcillosos modificados orgánicamente es conocida en la técnica y existen diversas organoarcillas disponibles en el mercado. Una porción de los cationes metálicos intercalares del mineral arcilloso natural se intercambia con organocaciones, generando superficies organofílicas que contienen moléculas orgánicas enlazadas covalentemente y en las que la estructura laminar sigue siendo análoga a la del mineral arcilloso original.

Preferentemente, el mineral arcilloso es un mineral arcilloso que contiene magnesio, que contiene opcionalmente otros átomos metálicos como Al, Fe, Ca, Na y/o K, y preferentemente es un mineral arcilloso en el que los átomos metálicos se seleccionan entre magnesio y aluminio y sus combinaciones, y preferentemente los átomos metálicos son de magnesio. Preferentemente, el mineral arcilloso no es un aluminosilicato puro (donde el término "aluminosilicato puro", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una arcilla mineral que consiste o está compuesta esencialmente por átomos de aluminio, silicio, oxígeno e hidrógeno, como las caolinitas y las halloysitas). Preferentemente, el mineral arcilloso se selecciona entre minerales arcillosos de silicato de magnesio y aluminio y minerales arcillosos de silicato de magnesio, y preferentemente entre minerales arcillosos de silicato de magnesio. Preferentemente, el mineral de arcilla se selecciona entre la sepiolita y la palygorskita, y preferentemente el mineral de arcilla es la sepiolita.

Un compuesto de amonio cuaternario preferente contiene un catión de amonio de fórmula $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)^+$, en el que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre radicales orgánicos e hidrógeno, en el que al menos uno de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 no es hidrógeno, y preferentemente al menos dos, preferentemente al menos tres, y preferentemente los cuatro de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan entre radicales orgánicos. Los radicales orgánicos pueden ser iguales o diferentes entre sí, y preferentemente son diferentes entre sí.

Los radicales orgánicos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan preferentemente de forma independiente del grupo formado por:

(a) grupos alquilo;

(b) grupos aralquilo;

(c) grupos arilo;

(d) grupos alquilo beta, gamma insaturados con 22 o menos átomos de carbono, típicamente 12 o menos átomos de carbono, y preferentemente 6 o menos átomos de carbono; y

(e) radicales hidrocarbilo alifáticos hidroxisustituídos con de 2 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono,

y preferentemente en los que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de entre (a), (b) y (c) anteriores, y preferentemente de entre (a) y (b) anteriores.

Los anillos aromáticos de los grupos arilo y aralquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos alquilo se seleccionan preferentemente entre grupos alquilo C_{1-30} , y preferentemente entre grupos alquilo C_{1-22} . Preferentemente, al menos uno de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se selecciona de alquilo inferior, preferentemente alquilo C_{1-6} , preferentemente alquilo C_{1-4} (es decir, metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo), y preferentemente de metilo.

Preferentemente, al menos uno de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se selecciona entre alquilo C_{10-30} , preferentemente alquilo C_{12-22} . Dichos grupos alquilo pueden derivarse de grasas o aceites naturales como el sebo, el aceite de maíz, el aceite de soja, el aceite de algodón, el aceite de ricino, el aceite de linaza, el aceite de cártamo, el aceite de palma, el aceite de cacahuete y similares, y de versiones sintéticas de los mismos, así como de sus mezclas.

En una realización no limitante, el compuesto de amonio cuaternario comprende al menos dos grupos alquilo seleccionados de grupos alquilo C_{1-30} , y preferentemente C_{1-22} , preferentemente en el que al menos un grupo alquilo se selecciona de alquilo C_{1-4} alquilo y/o al menos un grupo alquilo se selecciona de alquilo C_{12-22} .

Los ejemplos de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y fenilo sustituido; N-alquil y N,N-dialquil anilinas donde los grupos alquilo son alquilo C_{1-22} ; orto-, meta- y para-nitrofenilo; orto-, meta- y para-alquil fenilo en que los grupos alquilo son alquilo C_{1-22} ; 2-, 3- y 4-halofenilo en el que el grupo halo es cloro, bromo o yodo; y 2-, 3- y 4-carboxifenilo y sus ésteres, en los que el alcohol del éster se deriva de un alcohol alquílico en el que los grupos alquilo son alquilo C_{1-22} ; fenoles; y fracciones arílicas de anillo fusionado como naftaleno, antraceno y fenantreno. Típicamente, el grupo arilo se selecciona entre grupos aromáticos monocíclicos, preferentemente carbocíclicos, preferentemente fenilo y fenilo sustituido.

Preferentemente, al menos uno de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , y más preferentemente uno, se selecciona entre aralquilo, preferentemente bencilo. Ejemplos adicionales de moléculas bencílicas y bencílicas sustituidas incluyen los materiales derivados de, por ejemplo haluros de bencilo, haluros de benzhidrido, haluros de trilito, alfa-halo-alfa-fenilalcanos en los que la cadena alquídica tiene de 1 a 22 átomos de carbono, como el 1-halo-1-feniletano, el 1-halo-1-fenil propano y el 1-halo-1-feniloctadecano; moléculas de bencilo sustituidas, como las derivadas de haluros de orto-, meta- y para-clorobencilo, haluros de para-metoxi-bencilo, haluros de orto-, meta- y para-nitrilobencilo, y haluros de orto-, meta- y para-alquilbencilo en los que la cadena alquílica contiene de 1 a 22 átomos de carbono; alcoholes bencílicos; y moléculas de tipo bencílico de anillo fusionado, como las derivadas de 2-halometilnaftaleno, 9-halometilantraceno y 9-halometilfenantreno, en las que el grupo halo comprende cloro, bromo, yodo o cualquier otro grupo que sirva como grupo saliente en el ataque nucleofílico de la molécula de tipo bencílico, de forma que el nucleófilo sustituya al grupo saliente en la molécula de tipo bencílico.

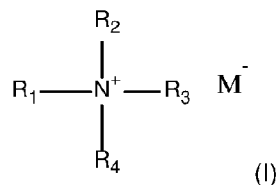
El grupo alquilo beta, gamma-insaturado puede ser cíclico o acíclico, no sustituido o sustituido con radicales alifáticos que contengan hasta 3 átomos de carbono de manera que el número total de carbonos alifáticos en el radical beta, gamma-insaturado sea 6 o menos. El radical alquilo beta, gamma insaturado puede estar sustituido con un anillo aromático que igualmente esté conjugado con la insaturación de la fracción beta, gamma o el radical beta, gamma puede estar sustituido tanto con radicales alifáticos como con anillos aromáticos. Los ejemplos representativos de grupos alquilo cíclicos beta, gamma-insaturados incluyen 2-ciclohexenilo y 2-ciclopentenilo. Los ejemplos representativos de grupos alquilo acíclicos beta, gamma insaturados que contienen 6 o menos átomos de carbono incluyen propargilo; alilo(2-propenilo); crotilo(2-butenilo); 2-pentenilo; 2-hexenilo; 3-metil-2-butenilo; 3-metil-2-pentenilo; 2,3-dimetil-2-butenilo; 1,1-dimetil-2-propenilo; 1,2-dimetil propenilo; 2,4-pentadienilo; y 2,4-hexadienilo. Los ejemplos representativos de compuestos acíclico-aromáticos sustituidos incluyen cinamilo(3-fenil-2 propenil); 2-fenil-

2-propenil; y 3-(4-metoxifenil)-2-propenil. Los ejemplos representativos de materiales aromáticos y alifáticos sustituidos incluyen 3-fenil-2-ciclohexenilo; 3-fenil-2-ciclopentenilo; 1,1-dimetil-3-fenilpropenilo; 1,1,2-trimetil-3-fenil-2-propenilo; 2,3-dimetil-3-fenil-2-propenilo; 3,3-dimetil-2-fenil-2-propenilo; y 3-fenil-2-butenilo.

- 5 El radical hidrocarbilo alifático sustituido con hidroxilo se selecciona preferentemente entre aquellos en los que el hidroxilo no está sustituido en el átomo de carbono adyacente al átomo cargado positivamente. El radical hidrocarbilo alifático es preferentemente acíclico (es decir, preferentemente no cicloalifático). El radical hidrocarbilo C_{2-6} puede estar sustituido por un anillo aromático (preferentemente carbocíclico, preferentemente monocíclico). Los ejemplos representativos incluyen: 2-hidroxietilo; 3-hidroxipropilo; 4-hidroxipentilo; 6-hidroxihexilo; 2-hidroxipropilo; 2-hidroxibutil; 2-hidroxipentilo; 2-hidroxihexilo; 2-hidroxiciclohexilo; 3-hidroxiciclohexilo; 4-hidroxiciclohexilo; 2-hidroxiciclopentilo; 3-hidroxiciclopentilo; 2-metil-2-hidroxipropilo; 1,1,2-trimetil-2-hidroxipropilo; 2-fenil-2-hidroxietilo; 3-metil-2-hidroxibutil; y 5-hidroxi-2-pentenilo.

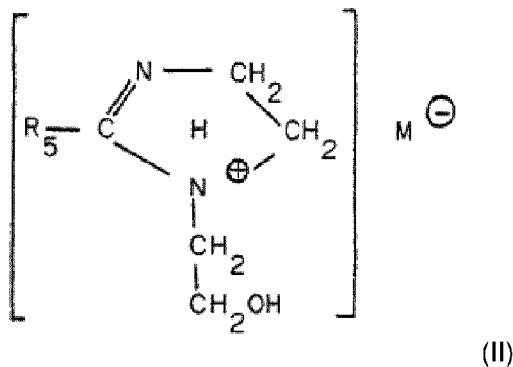
Otra clase preferente de cationes de amonio cuaternario se describe a continuación como catión de amonio cuaternario de fórmula (II). Un catión de amonio cuaternario particularmente preferente es el dimetil bencil amonio de sebo hidrogenado (C_{14-18}), convenientemente en forma de su sal de cloruro.

- 15 Preferentemente, el compuesto de amonio cuaternario tiene la fórmula (I):



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son lo definido anteriormente; y M^- es un anión.

- 20 En otra realización, el compuesto de amonio cuaternario tiene la fórmula (II):



- 25 en la que R_5 es un radical orgánico tal como se ha definido anteriormente para R_1 a R_4 , y preferentemente en el que R_5 se selecciona entre grupos alquilo C_{1-30} , y preferentemente entre grupos alquilo C_{1-22} , y preferentemente entre grupos alquilo C_{12-22} , tal como se ha definido anteriormente; y en la que M^- es un anión.

También pueden utilizarse sales de fosfonio ($P(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)^+$) y sales de sulfonio ($S(R_1)(R_2)(R_3)^+$) en las que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son como se han definido anteriormente.

- 30 Es conveniente que el anión no afecte negativamente al producto de reacción o a la recuperación del mismo. Tales aniones incluyen, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, hidróxido, nitrito, sulfato y acetato de metilo, y similares, utilizados en cantidades suficientes para neutralizar el catión orgánico.

Los compuestos orgánicos adecuados (en particular los compuestos de amonio cuaternario) se describen en el documento US-5336647.

- 35 La cantidad de compuesto orgánico (preferentemente compuesto de amonio cuaternario) en la organoarcilla es preferentemente no más de aproximadamente 30 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 25 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 20 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 15 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 5 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 10 % en peso del compuesto orgánico, en peso total de la organoarcilla. Pueden estar presentes uno o más

compuestos orgánicos (preferentemente compuestos de amonio cuaternario). Típicamente, sólo está presente un tipo de compuesto orgánico, es decir, uno o más compuestos de amonio cuaternario, o uno o más compuestos de fosfonio cuaternario, o uno o más compuestos de sulfonio. Cuando hay más de un compuesto orgánico presente, las cantidades mencionadas representan la cantidad total de dichos compuestos presentes en un componente organoarcilloso.

- 5 Los compuestos de amonio cuaternario y compuestos de organoarcilla adecuados se desvelan en el documento EP-0221225-A.

La cantidad total de organoarcilla en el sistema adhesivo de uretano multicomponente es de 0,1 a 10,0 % en peso, preferentemente al menos 0,5 % en peso, preferentemente al menos 1,0 % en peso, preferentemente no más de 7,0 % en peso, preferentemente no más de 5,0 % en peso. 0 % en peso, preferentemente entre 1,0 % y 5,0 % en peso, normalmente no más de 3,0 % en peso, normalmente no más de 2,0 % en peso, basado en el peso total del sistema adhesivo de uretano multicomponente.

15 Cuando la organoarcilla está presente en el componente prepolimérico, la cantidad de organoarcilla es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 % en peso, preferentemente al menos de aproximadamente 0,5 % en peso, preferentemente al menos de aproximadamente 1,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 7,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 5,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 3,0 % en peso, típicamente no más de aproximadamente 2,0 % en peso, basado en el peso total del componente prepolimérico.

20 Cuando la organoarcilla está presente en el componente curativo, la cantidad de organoarcilla es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 0,5 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 1,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 7,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 5,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 3,0 % en peso, típicamente no más de aproximadamente 2,0 % en peso, basado en el peso total del componente curativo.

El poliéter poliol halogenado

25 El poliéter poliol halogenado puede estar presente en el componente prepolimérico, en el componente curativo o en ambos. Preferentemente, el poliéter poliol halogenado está presente al menos en el componente curativo y, en una realización preferente, está presente únicamente en el componente curativo. Cuando el poliéter poliol halogenado está presente en el componente prepolimérico, el componente prepolimérico es o comprende el producto de reacción del poliol intermedio, el isocianato y el poliéter poliol halogenado.

30 Los poliéteres polioles que contienen halógeno adecuados se forman mediante un procedimiento que comprende la homopolimerización de haloepóxidos, la copolimerización de haloepóxidos y óxidos de alquileo, y la eterificación de alcoholes polihídricos con óxidos de alquileo o haloepóxidos. Los alcoholes polihídricos que contienen halógenos se utilizan adecuadamente cuando el óxido eterificante es un óxido de alquileo. Un ejemplo es la reacción de 4 o 5 moles de óxido de propileno por mol de 2,2-bis(bromometil)1,3-propanodiol. El halógeno en el o en cada uno de estos reactivos se selecciona preferentemente de forma independiente entre el cloro y el bromo, pero también se contemplan el yodo y el flúor.

Los alcoholes polihídricos adecuados contienen de 2 a 6 grupos hidroxilo y de 2 a 20 carbonos, normalmente de 2 a 6 carbonos cuando son alifáticos, y pueden ser saturados o insaturados. El alcohol polihídrico puede estar sin sustituir o sustituido con grupos no interferentes. Los alcoholes polihídricos preferentes son el glicerol, los glicoles, el pentaeritritol y sus derivados halogenados. Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilenglicol, trietilenglicol, hexametilenglicol, hexanetriol, butanetriol, trimetilol propano, poliglicerol, dipentaeritritol, polipentaeritritol, 2,2 bis(bromometil)-1,3-propanediol, eritritol, manitol, sorbitol, 2-buteno-1,4-diol, 2-buteno-1,4-diol, p,p'-isopropilidendifenol, resorcinol, catecol, hidroquinona, alquilglucósidos, como metilglucósido, 4,4'-dihidroxibenzofenona, mono-, di- y polisacáridos, como glucosa, sacarosa, lactosa y almidón, etc.

Los haloepóxidos adecuados son haloepóxidos alifáticos C3-C10 saturados o insaturados, de cadena recta o ramificada. Los ejemplos de reactivos preferentes son la epiclorhidrina y la epibromohidrina. Los haloepóxidos alifáticos representativos incluyen: 1-cloro-2,3-epoxipropano (2-(clorometil)oxirano), 3-cloro-1,2-epoxibutano; 3-bromo-1,2-epoxibutano; 1-cloro-2,3-epoxibutano; 1-bromo-2,3-epoxibutano; 1-cloro-3,4-epoxi-1-buteno; 3,4-dicloro-1,2-epoxibutano; 3,4-dibromo-1,2-epoxibutano; 1,4-dicloro-2,3-epoxibutano; 1,4-dibromo-2,3-epoxibutano; óxido de cloroisobutileno; óxido de bromoisobutileno; 1-cloro-2,3-epoxipentano; 1-bromo-2,3-epoxipentano; 4-cloro-2,3-epoxipentano; 4-bromo-2,3-epoxipentano; 3-cloro-1,2-epoxipentano; 3-bromo-1,2-epoxipentano; 1,4-dicloro-2,3-epoxipentano; 1,4-dibromo-2,3-epoxipentano; 1-cloro-2,3-epoxihexano; 1-bromo-2,3-epoxihexano; 1,4-dicloro-2,3-epoxihexano; 1,4-dibromo-2,3-epoxihexano; 2-cloro-3,4-epoxihexano; 2-bromo-3,4-epoxihexano; 2,5-dicloro-3,4-epoxihexano; 2,5-dibromo-3,4-epoxihexano; 4-cloro-2,3-epoxihexano; 4-bromo-2,3-epoxihexano.

Los óxidos de alquileo adecuados contienen preferentemente de 2 a 6 carbonos, y se seleccionan preferentemente entre el óxido de etileno y el óxido de propileno y sus mezclas.

Estos reactivos y/o productos de reacción producidos a partir de los mismos pueden ser, y preferentemente son, halogenados adicionalmente, preferentemente bromados y/o clorados.

Uno o más grupos hidroxilo en el poliéter poliol halogenado pueden estar (y preferentemente lo están) alcoxilados, preferentemente por alquilo C₁₋₄, preferentemente metoxilados.

- 5 Preferentemente, el poliéter poliol halogenado comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 átomos de halógeno en peso, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 en peso, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 en peso, en peso del poliéter poliol halogenado.

- 10 Preferentemente, el poliéter poliol halogenado comprende átomos de bromo y/o cloruro, preferentemente átomos de bromo y cloruro, preferentemente una mayor proporción de átomos de bromo que de cloro. Preferentemente, el poliéter poliol halogenado comprende al menos un 25 % en peso y preferentemente no más de un 40 % en peso de átomos de bromo, en peso del poliéter poliol halogenado. Preferentemente, el poliéter poliol halogenado comprende al menos un 5 % en peso y preferentemente no más de un 10 % en peso de átomos de cloruro, en peso del poliéter poliol halogenado.

Preferentemente, el poliéter poliol halogenado es un poliéter poliol metoxilado, bromado y/o clorado.

- 15 Preferentemente, el poliéter poliol halogenado se selecciona entre un poliéter poliol halogenado derivado de 2-butano-1,4-diol y 2-(clorometil)oxirano, preferentemente bromado y metoxilado.

- 20 Preferentemente, el número de hidroxilo del poliéter poliol halogenado es de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 mg KOH/g, preferentemente no más de aproximadamente 350 mg KOH/g. El peso molecular promedio en número del poliéter poliol halogenado se sitúa preferentemente en el intervalo de 250 a 2000 aproximadamente, preferentemente de 400 a 1000 aproximadamente, preferentemente no más de 750, preferentemente no más de 600. El poliéter poliol halogenado es convenientemente un líquido.

- 25 La cantidad total de poliéter poliol halogenado en el sistema adhesivo de uretano multicomponente es de 0,1 a 10,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 1,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 2,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 3,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 4,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 5,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 7,0 % en peso. 0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 4,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 5,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 7,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 7,0 % en peso, basado en el peso total del sistema adhesivo de uretano multicomponente.

- 30 Cuando el poliéter poliol halogenado está presente en el componente curativo, la cantidad de poliéter poliol halogenado es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 1,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 2,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 3,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 4,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 5,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 7,0 % en peso. 0 % en peso, preferentemente al menos 3,0 % en peso, preferentemente al menos 4,0 % en peso, preferentemente al menos 5,0 % en peso, preferentemente no más de 7,0 % en peso, preferentemente entre 3,0 % y 7,0 % en peso, basado en el peso total del componente curativo.

- 40 Cuando el poliéter poliol halogenado está presente en el componente prepolímero, la cantidad de poliéter poliol halogenado es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 1,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 2,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 3,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 4,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 5,0 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 7,0 % en peso. 0 % en peso, preferentemente al menos 3,0 % en peso, preferentemente al menos 4,0 % en peso, preferentemente al menos 5,0 % en peso, preferentemente no más de 7,0 % en peso, preferentemente entre 3,0 % y 7,0 % en peso, basado en el peso total del componente prepolimérico.

Utilización del sistema adhesivo

- 50 Los componentes prepolímero y curativo del sistema adhesivo de uretano multiparte aquí descrito se mantienen por separado hasta que se desea fabricar un adhesivo de uretano. El adhesivo de uretano se fabrica mezclando el prepolímero y los componentes curativos utilizando cualquier mezclador o batidora convencional, etc., y calentando para curar el sistema multicomponente y formar el adhesivo de uretano. La temperatura de curado variará en función de los tipos de ingredientes de cada componente, pero generalmente es de aproximadamente 60°C a aproximadamente 150°C, y preferentemente de aproximadamente 90°C a aproximadamente 125°C. El tiempo de mezcla es generalmente inferior a aproximadamente 10 minutos, preferentemente inferior a aproximadamente 5 minutos y típicamente de 1 a 4 minutos.

- 55 En uso, el prepolímero y los componentes curativos se mezclan juntos y se aplican al sustrato o sustratos. Por lo tanto, por ejemplo, cuando se van a adherir dos sustratos, la mezcla de prepolímero y componentes curativos puede

aplicarse a las superficies de uno o ambos sustratos. A continuación, el conjunto se calienta para curar el sistema y formar un adhesivo *in situ*, con el fin de obtener un compuesto adhesivo de uretano que comprenda los sustratos.

El sistema adhesivo descrito en la presente memoria presenta una excelente fuerza de unión adhesiva a una serie de sustratos, incluidos los compuestos reforzados con fibra (en los que el material polimérico del compuesto es un material polimérico termoplástico o termoestable), metales revestidos, como láminas metálicas revestidas con epoxi, por ejemplo, aluminio o acero, y sustratos poliméricos (poliolefina, poliéster, poliamida, policarbonato, acrilonitrilo butadieno estireno, poliuretano, poliurea, polidiciclopentadieno, resinas epoxídicas y similares). Pueden utilizarse materiales poliméricos como el polietileno, el polipropileno, los llamados materiales de poliolefina termoplástica (TPO) y similares, así como una variedad de otros polímeros termoplásticos. Los materiales compuestos reforzados con fibra suelen contener entre un 10% y un 70% en peso de fibra, en peso total del material compuesto, y suelen seleccionarse entre fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras naturales.

El sistema adhesivo puede utilizarse para unir dos o más de los sustratos mencionados anteriormente, en los que los dos o más sustratos pueden ser iguales o diferentes. Por lo tanto, el sistema adhesivo puede utilizarse para unir materiales compuestos reforzados con fibra; materiales compuestos reforzados con fibra con metal o metal revestido (incluido el metal pintado); y materiales compuestos reforzados con fibra o metal o metal revestido con los sustratos poliméricos.

El sistema adhesivo es particularmente ventajoso porque presenta una excelente fuerza de unión adhesiva a una serie de sustratos sin necesidad de pretratamiento de la superficie del sustrato, es decir, la superficie está libre de tratamiento. Por el término "sin tratamiento" se entiende que el sustrato no necesita tratamiento alguno, incluyendo (1) tratamiento mecánico como lijado, abrasión, etc., (2) tratamiento con un disolvente como cloruro de metileno, acetona, alcohol isopropílico, heptano, tolueno y similares, o (3) tratamiento químico como imprimación, isocianato o amina. Esta ventaja de la invención es particularmente pertinente para los compuestos reforzados con fibras y los sustratos poliméricos. Esta ventaja de la invención también se exhibe en la unión de metales revestidos tales como sustratos metálicos con revestimiento electrónico que tienen un revestimiento de polímero (típicamente una resina epoxi) depositado (típicamente electro-depositado) sobre el mismo, por ejemplo un revestimiento de polímero funcional para mejorar la resistencia a la corrosión u otra característica (no promotora de la adhesión) del sustrato.

En el uso, la composición adhesiva descrita en la presente memoria conserva una excelente fuerza de unión adhesiva en un amplio intervalo de temperaturas, y particularmente a altas temperaturas. El sistema multicomponente y la composición adhesiva de la presente invención son particularmente adecuados para su uso en la industria del automóvil y otras aplicaciones de gran volumen con tiempos de ciclo de producción cortos, en las que se unen componentes estructurales y de apariencia, como capós de automóviles, puertas, guardabarros, frontales, tapas de maletero, paneles de carrocería y similares.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un compuesto adhesivo de uretano que comprende al menos dos sustratos, los sustratos unidos entre sí por el sistema adhesivo de uretano tal como se define en la presente memoria.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un compuesto adhesivo de uretano que comprende al menos dos sustratos y la composición adhesiva de poliuretano definida en la presente memoria entre los sustratos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de un poliéter poliol halogenado y/o una organoarcilla que comprende un compuesto de amonio cuaternario como promotor de adhesión en un sistema adhesivo de uretano multicomponente como se describe en la presente memoria que comprende:

(A) un componente prepolimérico fabricado con:

1. (i) uno o más poliol intermedios, y
2. (ii) uno o más isocianatos; y

(B) un componente curativo que comprende:

3. (i) uno o más polioles, y
4. (ii) uno o varios catalizadores,

en el que cada uno de los poliéteres poliol halogenados y la organoarcilla pueden estar presentes, independientemente, en el componente prepolimérico y/o en el componente curativo.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de una organoarcilla que comprende un compuesto de amonio cuaternario como promotor de adherencia en un sistema adhesivo de uretano multicomponente como se describe en la presente memoria que comprende:

(A) un componente prepolimérico fabricado con:

1. (i) uno o más poliol intermedios, y
2. (ii) uno o más isocianatos; y

(B) un componente curativo que comprende:

3. (i) uno o más polioles, y
4. (ii) uno o varios catalizadores,

Preferentemente en el que el sistema adhesivo comprende además un poliéter poliol halogenado, y en el que la organoarcilla está presente en el componente prepolimérico y/o en el componente curativo.

Procedimientos de medición

(i) Fuerza de unión

La fuerza de unión de la composición adhesiva sobre especímenes sólidos se determina mediante el ensayo de cizallamiento solapada de acuerdo con la norma europea EN 1465 (velocidad de 10 mm/min) en una máquina de tracción ZWICK® Z2020 con una mordaza neumática y un sensor de 5KN. Así, dos especímenes (sustrato 1 y sustrato 2) se unen entre sí con adhesivo, tal como se ilustra en la Figura 1. El tamaño del espécimen utilizado en este trabajo es de 100 x 25 x 5 mm. Las dimensiones del área de adhesión son 15 x 25 x 1 mm. La unión se efectúa a 1 cm del borde del espécimen, como se muestra en la Figura 2. A continuación, la unión se cura de acuerdo con sea necesario, se deja durante 24 horas a 23°C y 50%HR para acondicionarla, y luego se prueba en el ensayo de resistencia al cizallamiento por solapamiento. A menos que se indique lo contrario, la fuerza de adherencia se mide a 23°C. La adherencia se mide utilizando los siguientes sustratos:

1. Compuesto de moldeo en láminas (SMC): lámina de resina de poliéster insaturada reforzada con fibra de vidrio que contiene además materiales de relleno minerales
2. Revestimiento E: resina epoxi electrodepositada sobre acero (acero revestido con e PPG 6000), muy utilizada en la industria del automóvil para evitar la corrosión
3. Polipropileno (PP): polipropileno reforzado con fibra de vidrio (30% de fibra de vidrio)
4. Policarbonato (PC): Lexan™ 9030, disponible comercialmente en SABIC Innovative Plastics
5. Poliamida (PA): poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio (15% de fibra de vidrio)
6. Polímero reforzado con fibra de carbono (CFRP): material compuesto de fibra de carbono y resinas termoestables
7. Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)

Se aplica una fuerza de tracción (F) en la misma dirección del eje de la unión pegada y del espécimen. La junta adhesiva se somete a un alto esfuerzo cortante hasta que se rompe. Se registra la fuerza necesaria para romper la muestra o separar los dos sustratos y la presión máxima ($P_{máx}$, en MPa) en el momento de la rotura. Todos los sistemas adhesivos se evalúan en series de tres y la media de estas repeticiones se toma como resultado final. También se registra el modo de fallo, que proporciona información sobre la calidad de la unión. Los modos de fallo, que se clasifican de acuerdo con la norma ASTM D5573, se ilustran en la Figura 3.

(ii) Análisis Mecánico Dinámico (AMD)

El adhesivo curado también se probó mediante análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando un reómetro TA Instruments ARES-G2, disponible comercialmente en TA Instruments. Las muestras se preparan mezclando el prepolímero y el curativo en proporción 1:1 v/v, y la mezcla se moldea por compresión y se cura durante 15 minutos a 121°C. Antes de la prueba, espécimen se esmerila hasta alcanzar un espesor de $0,16 \pm 0,01$ pulgadas. El espécimen se ensaya a 2 °C/minuto entre -100 y 150 °C a una frecuencia constante de 1 Hz. El espécimen se aprieta con los dedos a 25°C y luego se enfría a -100°C y se vuelve a apretar a 50 cN/m. El espécimen se prueba con una fuerza de tracción constante de 20 gramos $\pm$ 10 gramos de sensibilidad. La deformación se fija inicialmente en el 0,03%, pero se deja que aumente a medida que el material se ablanda a temperaturas más altas para superar el límite inferior de detectabilidad del par del transductor.

Las propiedades medidas incluyen G' (Módulo de Corte de Almacenamiento), G'' (Módulo de Corte de Pérdida), y Tan Delta (Factor de Disipación). G' mide la naturaleza elástica del material y representa la rigidez del espécimen (y es análogo al valor del módulo medido en un comprobador mecánico universal (por ejemplo, Instron con un dispositivo de torsión)). G'' mide la naturaleza viscosa del material y representa la cantidad de energía disipada por el material en forma de calor. Tan Delta se define como G''/G' y también representa las propiedades de disipación de energía del material.

La invención se ilustra además con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó un componente prepolímero a partir de los ingredientes indicados en la Tabla 1.

5 **Tabla 1**

Componente	Función	% en peso
Polipropilenglicol	Poliol	30,0
MDI polimérico	Isocianato	52,5
Talco	Material de relleno	5,3
Sílice pirógena	Material de relleno	0,7
Sepiolita modificada orgánicamente (<15% de compuestos de amonio cuaternario)	Promotor de adherencia	1,6
Tamiz molecular en polvo	Estabilizador/disecante	9,9

10 El componente prepolímero se preparó introduciendo el polioli (660 g) en un recipiente mezclador a temperatura ambiente y calentándolo a 75-85°C durante 1 hora. Se añadió una primera porción del isocianato (653,4g) y se mezcló durante 30 minutos a 75°C. Se añadió a la mezcla el relleno de talco (132 g) y se mezcló durante 5 minutos a 80°C, seguido de la adición de la arcilla orgánica (35,2 g) y se mezcló durante 15 minutos a 80°C. La mezcla se enfrió a 65°C y el tamiz molecular (217,8 g) se mezcló durante 30 minutos a 75°C. La mezcla se enfrió a 65°C y el tamiz molecular (217,8g) se mezcló durante 30 minutos a 65°C. Se añadió a la mezcla la porción restante del isocianato (501,6 g) y se mezcló durante 30 minutos a 65°C.

Se preparó un componente curativo a partir de los ingredientes indicados en la Tabla 2.

15 **Tabla 2**

Componente	Función	% en peso
EO PO triol tapado	Poliol (1)	46,2
Poliol alcoxilado tetrafuncional	Poliol (2)	15,7
Extensor de cadena	Poliol (3)	6,0
Cera clorada (parafina)	Plastificante	4,9
Talco	Material de relleno	10,3
Sílice pirógena	Material de relleno tixotrópico	2,3
Amina	Resistencia al pandeo	1,6
Tamiz molecular en polvo	Estabilizador/disecante	7,0
Polieterpolioli halogenado	Promotor de adherencia	5,7
Catalizador organoestaño	Catalizador	0,1

Componente	Función	% en peso
Negro de humo + pigmento verde	Pigmento de color	0,2

El componente curativo se preparó introduciendo poliol (1) (544,2 g) y poliol (2) (187,8 g) en un recipiente mezclador y calentando a 88-93°C durante 1 hora al vacío. Tras enfriar a 75°C, se añadió el plastificante (57,4 g) y se mezcló durante 15 minutos, seguido de la incorporación del talco (134,0 g) durante 5 minutos, la sílice pirógena (30,9 g) durante 5 minutos y el pigmento (3,8 g) durante 5 minutos. La mezcla resultante se enfrió a 65°C y se añadió y mezcló el tamiz molecular (82,1g) durante 15 minutos, seguido de la adición y mezcla del poliéter poliol halogenado (67,6g) y la amina (19,7) durante 30 minutos. La mezcla se enfrió a 50°C y se añadió el poliol (3) (71,8g) y se mezcló durante 30 minutos, a lo que siguió la adición y mezcla del catalizador (0,8g) durante 30 minutos.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la reivindicación 14)

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que el componente curativo no contenía el poliéter poliol halogenado, sino que contenía la misma cantidad de un poliol fosforilado. Por lo tanto, el único promotor de adhesión utilizado fue la arcilla orgánica del componente prepolimérico.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se prepararon un componente prepolimérico y un componente curativo similares a los del Ejemplo 1. Sin embargo, el componente curativo no contenía ningún poliéter poliol halogenado, sino que contenía la misma cantidad de un poliol fosforilado. Además, el componente prepolímero no contenía organoarcilla. El Ejemplo 3 era representativo del adhesivo convencional de dos componentes desvelado en el documento US-5175228.

El rendimiento de adhesión de estos sistemas adhesivos se probó evaluando la resistencia al cizallamiento por solapamiento de dos láminas de resina de poliéster insaturado reforzadas con fibra de vidrio (30% de contenido de fibra de vidrio) con un espesor de 1 mm, de acuerdo con el procedimiento de prueba descrito en la presente memoria. El prepolímero y el material de curado se mezclaron en una proporción de peso 1:1. La mezcla se curó a 121°C durante 120 segundos. Las muestras se sometieron a la prueba de resistencia al cizallamiento por solapamiento a distintas temperaturas. Para la prueba a 23°C, la muestra preparada como se ha descrito anteriormente se probó a 23°C sin más acondicionamiento. Para la prueba a -30°C, la muestra preparada como se ha descrito anteriormente se acondicionó durante 1h a -30°C y se probó inmediatamente a -30°C. Para la prueba a 80 °C, la muestra preparada como se ha descrito anteriormente se acondicionó en un horno durante 1 h a 80 °C y se probó inmediatamente a 80 °C.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.1 a continuación como la presión máxima ($P_{\text{máx}}$, en MPa) a la rotura de la muestra.

Tabla 3.1

Condiciones de la prueba	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3
	$P_{\text{máx}}$ (Mpa)	Mejora vs. Ejemplo 3	$P_{\text{máx}}$ (Mpa)	Mejora vs. Ejemplo 3	$P_{\text{máx}}$ (Mpa)
-30°C	9,54	24%	7,62	-1%	7,72
23°C	6,69	20%	5,71	3%	5,57
80°C	4,01	24%	3,89	19%	3,27

Los resultados demuestran las mejoras inesperadas y significativas de los sistemas adhesivos de la presente invención en relación con el Ejemplo comparativo 3 en un amplio intervalo de temperaturas, que es particularmente pronunciado para el Ejemplo 1. Los resultados también demuestran la ventaja particular de la presente invención, que es la provisión de una excelente adherencia a temperaturas elevadas.

Además, el modo de fallo también fue significativo. Para el Ejemplo 3 (comparativo), a 80°C, se observó el fallo del adhesivo en el 50% de las muestras. Por el contrario, no se observó ningún fallo adhesivo a 80 °C en los Ejemplos 1 y 2, siendo el modo de fallo el desgarro de la fibra en todos los ensayos, lo que demuestra un rendimiento adhesivo excepcionalmente fuerte.

De manera similar, el rendimiento de adhesión de los sistemas adhesivos del Ejemplo 1 (invención) y del Ejemplo 3 (comparativo) se probó evaluando la resistencia al cizallamiento por solapamiento de dos láminas de acero revestidas

por epoxi. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2 a continuación, y demuestran el mismo efecto observado para las láminas de resina de poliéster insaturado reforzadas con fibra de vidrio señaladas anteriormente.

Tabla 3.2

Condiciones de la prueba	Ejemplo 1		Ejemplo 3
	P _{máx} (Mpa)	Mejora vs. Ejemplo 3	P _{máx} (Mpa)
-30°C	24,62	25%	19,63
23°C	17,80	10%	16,12
80°C	9,56	25%	7,67

- 5 La resistencia al cizallamiento por solapamiento del Ejemplo 1 (invención) y del Ejemplo 3 (comparativo) también se comparó después de acondicionar la muestra de diversas maneras, como se describe a continuación.

Un primer conjunto de muestras se sometió a cataplasma durante 7 días de la siguiente manera. Se cortaron hojas de algodón de aproximadamente 17 x 50 cm y se agruparon en haces que pesaban 45 ± 5 gramos. A continuación, las muestras se enrollaron cuidadosamente en las hojas de algodón combinadas, colocando las muestras (de 3 a 6) en cada rollo. A continuación, se colocaron los rollos en bolsas de plástico cerradas y se añadió agua a la bolsa (10 veces el peso del algodón). A continuación, todas las muestras se introdujeron en un horno a 70°C durante 7 días. Se extrajeron las muestras, se mantuvieron a -30°C durante 2 h, se mantuvieron a 23°C durante 4 h y se analizaron a 23°C.

15 Se acondicionó un segundo conjunto de muestras manteniéndolas en agua a 23°C durante 7 días, se retiraron y se mantuvieron a 23°C durante 24 horas, y luego se probaron a 23°C. Un tercer grupo de muestras se acondicionó en un horno a 70°C durante 7 días, se retiró y se mantuvo a 23°C durante 24 horas, y después se probó a 23°C.

Los resultados se muestran en las Tablas 4.1 y 4.2 a continuación como la presión máxima (P_{máx}, en MPa) a la rotura de la muestra. La Tabla 4.1 muestra los resultados de las láminas de resina de poliéster insaturado (SMC) reforzadas con fibra de vidrio. La Tabla 4.2 muestra los resultados para el sustrato de acero con revestimiento electrolítico.

20 **Tabla 4.1**

Condiciones de la prueba	Ejemplo 1	Ejemplo 3
Después de 7 días cataplasma	5,76	5,61
Tras 7 días en agua a temperatura ambiente	7,09	6,53
Después de 7 días a 70°C	6,90	6,33

Tabla 4.2

Condiciones de la prueba	Ejemplo 1	Ejemplo 3
Cataplasma	16,10	13,19
Tras 7 días en agua a temperatura ambiente	18,08	17,27
Después de 7 días a 70°C	17,47	16,75

25 Los resultados demuestran las mejoras inesperadas y significativas de los sistemas adhesivos de la presente invención en relación con el Ejemplo comparativo 3 tras el envejecimiento de la muestra de diversas maneras.

De manera similar, el rendimiento de adhesión del Ejemplo 1 (invención) y del Ejemplo 3 (comparativo) se probó evaluando la resistencia al cizallamiento por solapamiento a 23°C para otros sustratos, de acuerdo con el procedimiento de prueba aquí descrito. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Condiciones de la prueba	Ejemplo 1	Ejemplo 3
Polipropileno	6,0	5,9
Poliamida	12,0	7,8
Resina reforzada con fibra de carbono	15,0	13,1
Polycarbonato	10,0	8,7
ABS	14,8	13,1

Los resultados demuestran las mejoras inesperadas y significativas de los sistemas adhesivos de la presente invención en relación con los sistemas convencionales en una amplia gama de sustratos.

El modo de fallo también es significativo. Por ejemplo, para los sustratos de ABS, se observó fallo adhesivo en aproximadamente el 50% de las pruebas con el Ejemplo 3 (comparativo), mientras que para el Ejemplo 1 fue el sustrato el que se rompió ("rotura de stock") en todas las pruebas, lo que indica una unión adhesiva mucho más fuerte para los sistemas adhesivos de la presente invención.

El módulo de almacenamiento de los sistemas adhesivos del Ejemplo 1 (invención) y del Ejemplo 3 (comparativo) también se midió mediante análisis mecánico dinámico, como se describe en la presente memoria, y los resultados se muestran en la Tabla 6. Un asterisco en la tabla indica que un pico era demasiado amplio para definirlo con un único valor.

Tabla 6

Muestra	G' Temperatura de inicio	G'' Temperatura máxima	Tan Delta Temperatura máxima	Módulo de almacenamiento en MPa			
				a -30°C	a 23°C	a 80°C	a 100°C
Ex.3	-63,1 & 40,5	-57.3 & *	-53,7 & 71,4	483	147	16	9
Ex.1	-61,8 & 38,1	-55,1 & *	-49,9 & 76,2	548,2	148,5	23,4	15,7

Puede observarse a partir de los datos de la Tabla 6 que el módulo de almacenamiento a 100°C para el Ejemplo 1 (invención) es aproximadamente igual al módulo de almacenamiento a 80°C del Ejemplo 3 (comparativo), demostrando una estabilidad superior del rendimiento mecánico a alta temperatura de los sistemas adhesivos de la presente invención.

Ejemplos 4 a 7 (de acuerdo con reivindicación 14)

Se preparó otra serie de muestras en las que se varió la cantidad de organoarcilla en cada uno de los componentes prepoliméricos y curativos. En esta serie de ensayos no se utilizó un poliéter poliol halogenado en ninguno de los componentes. Por lo demás, la composición de los componentes prepoliméricos y curativos fue la misma que en los Ejemplos 2 y 3 anteriores, siendo las principales diferencias la cantidad de organoarcilla en cada componente, como se muestra en la Tabla 7 siguiente. El Ejemplo 4 es un ejemplo comparativo correspondiente a las formulaciones convencionales conocidas en la técnica; los ejemplos 5 a 7 son ejemplos de acuerdo con la presente invención. La Tabla 7 también muestra los resultados de las pruebas de resistencia al cizallamiento en el sustrato para revestimiento E a distintas temperaturas.

Tabla 7

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Organoarcilla en el componente prepolímero (% en peso)	0	0,7	1,4	1,4
Arcilla orgánica en el componente curativo (% en peso)	0	1,5	2,0	3,0
P _{máx} a -30°C (MPa) a revestimiento E	21,48	22,52	26,01	23,19
P _{máx} a 23°C (MPa) a revestimiento E	15,17	17,26	17,83	18,34
P _{máx} a 80°C (MPa) a revestimiento E	6,81	8,13	8,22	9,04

Los datos de la Tabla 7 demuestran que el uso de una organoarcilla proporciona mejoras inesperadas y significativas en el rendimiento adhesivo en relación con los sistemas adhesivos convencionales.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema adhesivo de uretano multicomponente que comprende:

(A) un componente prepolimérico fabricado con:

(i) uno o más poliol intermedios, y

(ii) uno o más isocianatos; y

(B) un componente curativo que comprende:

(i) uno o más polioles, y

(ii) uno o varios catalizadores,

en el que el sistema adhesivo comprende además de 0,1 a 10,0 % en peso basado en el peso total del sistema adhesivo de uretano multicomponente de una organoarcilla y de 0,1 a 10,0 % en peso basado en el peso total del sistema adhesivo de uretano multicomponente de un poliéter poliol halogenado.

2. El sistema adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la organoarcilla está presente en el componente prepolimérico o en el componente curativo y/o la organoarcilla es un mineral de arcilla modificado químicamente por un compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario y compuestos de sulfonio, preferentemente en el que la organoarcilla es un mineral de arcilla modificado químicamente por un compuesto de amonio cuaternario, más preferentemente en el que el compuesto de amonio cuaternario comprende al menos dos grupos alquilo de C1-30, o al menos un grupo alquilo de C1-4 y al menos un grupo alquilo de C12-22; o en el que el compuesto de amonio cuaternario comprende un grupo aralquilo.

3. El sistema adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la organoarcilla comprende de 5 a 30 % en peso del compuesto orgánico por peso total de la organoarcilla; y/o la organoarcilla se selecciona del grupo que consiste en una organo-sepiolita y una organo-palygorskita.

4. El sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el poliéter poliol halogenado se deriva de la homopolimerización de haloepóxidos, la copolimerización de haloepóxidos y óxidos de alquilenos, o la eterificación de alcoholes polihídricos con óxidos de alquilenos o haloepóxidos; y/o el poliéter poliol halogenado comprende de 20 a 50 % en peso de átomos de halógeno en peso del poliéter poliol halogenado, y los átomos halogenados son átomos de bromo y de cloruro, preferentemente en el que el poliéter poliol halogenado comprende de 25 a 40 % en peso de átomos de bromo en peso del poliéter poliol halogenado y de 5 a 10 % en peso de átomos de cloruro en peso del poliéter poliol halogenado; y/o el poliéter poliol halogenado presenta un número hidroxilo de 200 a 400 mg KOH/g, y un peso molecular promedio en número de 250 a 2000 Daltons.

5. El sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliol intermedio es un poliol poliéter o poliéster; y/o el poliol intermedio tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 10.000 Daltons.

6. El sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el isocianato es un poliisocianato seleccionado entre (i) poliisocianatos de fórmula $R(NCO)_n$ donde n es un número entero de 2, 3 o 4, y R se selecciona entre: una fracción alifática que tenga de 2 a 20 átomos de carbono, una fracción aromática que tenga de 6 a 20 átomos de carbono, y combinaciones de las mismas; (ii) polimetileno polifenil isocianato; y (iii) combinaciones de las mismas; o el isocianato se selecciona del grupo que consiste en tolueno, diisocianato, diisocianatos de difenilmetano e isocianato de polifenilo de polimetileno, y mezclas de los mismos; o el isocianato se selecciona del grupo que consiste en diisocianatos de difenilmetano e isocianato de polifenilo de polimetileno, y la funcionalidad media del isocianato es de 2 a 32; o la cantidad de isocianato con respecto al intermedio de poliol tiene una relación equivalente de al menos 2,0 basada en el intermedio de poliol, y en el que el componente prepolimérico tiene grupos NCO libres.

7. El sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador es un catalizador de estaño seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos de estaño, sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos, sulfuro de dialquilestaño, hidróxido de dialquilestaño, óxido de dialquilestaño y cloruro de dialquilestaño y el alquilo es C2-6 alquilo, preferentemente en el que el catalizador es sulfuro de dibutilestaño; o el catalizador es un catalizador organomercuriado o compuesto orgánico de bismuto que tiene una porción orgánica y la porción orgánica es una fracción alquílica que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; o el catalizador es una amina terciaria; y/o la cantidad de catalizador es de al menos el 0.01% en peso, basado en el peso total del componente curativo.

8. El sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el poliol del componente curativo es un poliol libre de nitrógeno que tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 10.000 Daltons; y/o el componente curativo comprende además de 0,1 a 5 partes en peso de aminas por cada 100 partes en peso del poliol del componente curativo; y/o el componente curativo comprende además uno o más isocianatos.

9. El sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además de 0,1 a 15 % en peso de tamiz molecular en el componente prepolimérico o el componente curativo basado en el peso del componente en el que está contenido.
- 5 10. Una composición adhesiva de poliuretano que comprende los productos de reacción del sistema adhesivo de uretano multicomponente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un compuesto adhesivo de uretano que comprende al menos dos sustratos unidos por el sistema adhesivo de uretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Un compuesto adhesivo de uretano que comprende al menos dos sustratos y la composición adhesiva de poliuretano de la reivindicación 10 entre los sustratos.
- 10 13. El compuesto adhesivo de uretano de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en compuestos y preimpregnados reforzados con fibra, sustratos metálicos revestidos y materiales poliméricos; preferentemente en el que los materiales poliméricos son poliolefina, poliéster, poliamida, policarbonato, acrilonitrilo butadieno estireno, poliuretano, poliurea, polidiciclopentadieno o resinas epoxi.
- 15 14. Uso de un poliéter poliol halogenado y/o una organoarcilla como promotor de la adherencia en un sistema adhesivo de uretano multicomponente que comprende:
- (A) un componente prepolimérico fabricado con:
- (i) uno o más poliol intermedios, y
- (ii) uno o más isocianatos; y
- (B) un componente curativo que comprende:
- 20 (i) uno o más polioles, y
- (ii) uno o varios catalizadores,
- en el que el poliéter poliol halogenado y la organoarcilla están presentes independientemente en el componente prepolimérico o en el componente curativo, en el que el sistema adhesivo de uretano comprende del 0,1 al 10,0 % en peso del peso total del sistema adhesivo multicomponente de uretano de la organoarcilla y del 0,1 al 10,0 % en peso del peso total del sistema adhesivo multicomponente de uretano del poliéter poliol halogenado.
- 25 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el sistema adhesivo es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

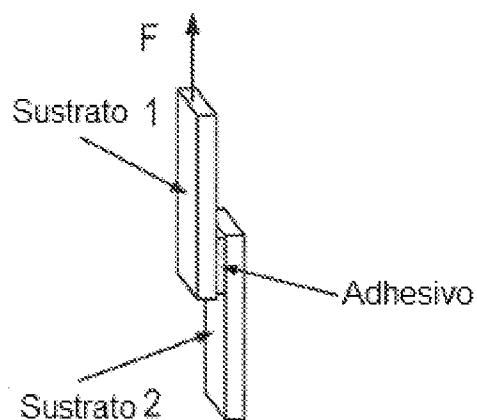


FIG. 1

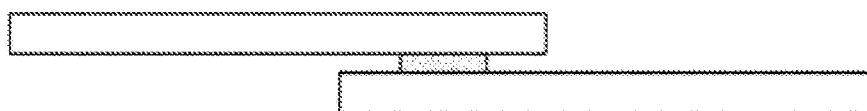


FIG. 2

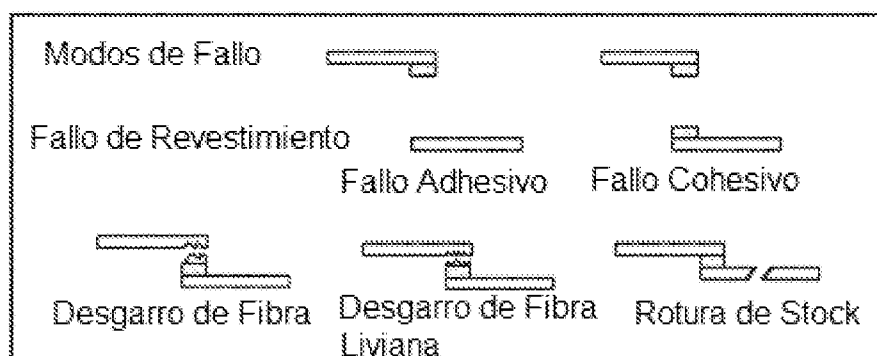


FIG. 3