

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 019 832**

51 Int. Cl.:

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/5435 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C09J 171/00 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2015** **PCT/EP2015/063363**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016** **WO16202359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2015** **E 15734081 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 3307816**

54 Título: **Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2025

73 Titular/es:

BISON INTERNATIONAL B.V. (100.00%)
Dr. A.F. Philipsstraat 9
4462 EW Goes, NL

72 Inventor/es:

KLERKS, JOHANNES PATRICIUS MARIA y
CORNU, SHIRLEY

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 019 832 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad

- 5 La presente invención se refiere al campo de los adhesivos y especialmente al campo de los adhesivos de curado por humedad, o endurecimiento. Los presentes adhesivos proporcionan una alta resistencia, es decir, al menos más de 4 N/mm², adhesión a materiales tales como madera, hormigón, plásticos, piedra, etc., a la vez que tienen una alta resistencia a la humedad.
- 10 Un adhesivo es una sustancia que se aplica a la superficie de los materiales para unirlos y resistir la separación. El término "adhesivo" se puede usar indistintamente con los de pegamento, cemento, mucílago o pasta. El uso de adhesivos ofrece muchas ventajas sobre otras técnicas de unión, como la costura, la fijación mecánica, la unión térmica, etc. Estas ventajas incluyen la capacidad de unir diferentes materiales y distribuir la tensión de manera más eficiente a través de una junta.
- 15 Los adhesivos de curado por humedad se curan al exponerse a la humedad presente en el sustrato, la atmósfera o el medio ambiente. La reacción de curado generalmente tiene lugar de 5° a 50 °C a una humedad relativa del 40 al 100 %. En condiciones de baja humedad o cuando los sustratos son impermeables a la humedad, se puede añadir humedad durante el proceso de ensamblaje para facilitar el curado.
- 20 Los poliuretanos de curado por humedad están formulados para curar con agua ambiental y se sintetizan a partir de isocianatos, como diisocianatos aromáticos, diisocianato de tolueno (TDI) o diisocianato de difenil metileno (MDI) y polioles, como poliéter polioles o poliéster polioles. Aunque los poliuretanos de curado por humedad se han utilizado y se utilizan en las industrias de adhesivos y recubrimientos, un inconveniente importante de estos adhesivos es el uso inherente y la presencia de isocianatos altamente tóxicos. Entre otras cosas, teniendo en cuenta la alta toxicidad de los isocianatos, existe una necesidad continua en la técnica de alternativas para el curado por humedad de adhesivos a base de poliuretano.
- 25 El documento WO 2008/145458 describe un adhesivo para suelos que comprende un poliéter modificado con grupos silano, más particularmente un poliéter terminado o protegido en los extremos con grupos silano reactivos.
- 30 El documento US 2012/108730 describe una composición endurecible anhidra y sin disolventes que contiene al menos un polímero A que se puede obtener haciendo reaccionar un poliéter con al menos un silano etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales, portando el silano etilénicamente insaturado al menos un grupo hidrolizable en el átomo de silicio. La composición proporciona una baja viscosidad antes del curado junto con una buena elasticidad después del curado y un amplio espectro de adhesión en una composición endurecible sin disolventes y sin agua.
- 35 Es un objeto de la presente invención, entre otros objetos, proporcionar alternativas a los adhesivos basados en poliuretano.
- El objeto anterior, entre otros objetos, se cumple con la presente invención al proporcionar adhesivos de alta resistencia y de curado por humedad tal como se describe en las reivindicaciones adjuntas.
- 40 Específicamente, el objeto anterior, entre otros objetos, se cumple, según un primer aspecto, con la presente invención al proporcionar adhesivos de alta resistencia y de curado por humedad que comprenden:
- 45 a) del 25 al 75 % (en peso) de uno o más poliéteres modificados con silano;
- b) del 10 al 60 % (en peso) de uno o más materiales de carga;
- 50 c) del 0,3 al 15 % (en peso) de uno o más promotores de adhesión en donde uno o más promotores de adhesión son una combinación de un alcoxisilano funcionalizado con epoxi, un alcoxisilano funcionalizado con amino y un siloxano funcionalizado con amino;
- en donde el presente adhesivo comprende además uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un inactivador de radicales, un inactivador de humedad, un antioxidante, un modificador reológico y un catalizador, y
- 55 en donde el uno o más materiales de carga es tierra silícea de Neuburgo.
- La tierra silícea de Neuburgo es una combinación natural de sílice corpuscular, criptocristalina y amorfa y caolinita laminar y está disponible de Hoffmann Mineral GmbH (Neuburgo, Alemania). Una tierra silícea de Neuburgo preferida según la presente invención es Sillitin V85 disponible de Hoffmann Mineral GmbH (Neuburgo, Alemania).
- 60 Según una realización especialmente preferida de este primer aspecto, la presente invención se refiere a adhesivos resistentes y de curado por humedad que comprenden:
- 65 a) del 25 al 75 % (en peso) de uno o más poliéteres modificados con silano;
- b) del 10 al 60 % (en peso) de uno o más materiales de carga silíceos;

- c) del 0,3 al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con epoxi;
- d) del 0,3 al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con amino;
- e) del 0,3 al 5,0 % (en peso) o uno o más siloxanos funcionalizados con amino;
- f) un inactivador de radicales, preferiblemente del 0,1 al 0,5 % (en peso);
- g) un inactivador de humedad, preferiblemente del 0,5 al 5 % (en peso);
- h) un antioxidante, preferiblemente del 0,1 al 1 % (en peso);
- i) un modificador reológico, preferiblemente del 0,2 al 5,0 % (en peso); y
- j) un catalizador, preferiblemente del 0,05 al 5 % (en peso).

En el contexto de la presente invención, el porcentaje en peso o % (en peso) se define como el peso del compuesto del compuesto o la composición indicado, como un porcentaje del peso total del presente adhesivo de alta resistencia y curado por humedad.

En el contexto de la presente invención, la alta resistencia se define como:

- 1) tener una resistencia superior a ≥ 10 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar;
- 2) tener una resistencia superior a ≥ 4 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar y 4 días en agua a 20 ± 5 °C;
- 3) tener una resistencia superior a 4 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar, 6 horas en agua hirviendo y 2 horas en agua a 20 ± 5 °C;

en donde la resistencia presente se determina según la norma EN 204: Clasificación de los adhesivos termoplásticos para madera para aplicaciones no estructurales y EN205: Adhesivos para madera para aplicaciones no estructurales o para la determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción de juntas solapadas.

- 4) tener una resistencia superior a $\geq 5,5$ N/mm² después de 7 días en atmósfera estándar, 1 hora en un horno con ventilador precalentado, a $80 \pm 2,0$ °C durante 60 ± 2 min

en donde la resistencia presente se determina según la norma EN 14257: Determinación de la resistencia a la tracción de las juntas solapadas a temperatura elevada (WATT 91)

Según una realización preferida de este primer aspecto de la presente invención, el presente poliéter modificado con silano tiene una viscosidad dinámica en el intervalo de 250 a 150.000 mPa.s., preferiblemente de 250 a 50.000 mPa.s, en donde 1 Pa.s es 1 kg m⁻¹s⁻¹.

Según otra realización preferida, el presente poliéter modificado está compuesto por uno o más poliéteres modificados con α -silano, tales como 2 o 3 poliéteres modificados con silano o poliéteres modificados con α -silano, aunque se contemplan los poliéteres compuestos por cuatro, cinco, seis o siete o más en el contexto de la presente invención.

Los poliéteres modificados con silano se componen de restos de silano acoplados a cadenas principales de poliéter. Alternativamente, las cadenas de poliéter también pueden estar protegidas en los extremos con grupos dialcoxisililo o trialcóxisililo proporcionados mediante el acoplamiento de uretano con un puente alifático colocado entre el grupo uretano y el silano. Este puente alifático puede ser un grupo metileno que proporciona un poliéter terminado en α -silano. Un poliéter modificado con α -silano especialmente preferido según la presente invención es un polímero modificado con silano denominado GENIOSIL® XB 502 (viscosidad de 700 a 1400 mPa.s.), GENIOSIL® STP-E10 (viscosidad de 7.000 a 13.000 mPa.s.) y GENIOSIL® STP-E30 (viscosidad de 25.000 a 45.000 mPa.s.) disponibles de Wacker (Múnich, Alemania).

Según una realización preferida de la invención, los presentes adhesivos de alta resistencia y resistentes a la humedad comprenden del 45 al 70 % (% en peso) de un poliéter modificado con silano, preferiblemente del 50 al 65 % (en peso). Los ejemplos de porcentajes en peso adecuados del presente poliéter modificado incluyen el 40 %, el 55 % o el 60 %.

Según otra realización preferida de este primer aspecto de la invención, los presentes adhesivos de alta resistencia y resistentes a la humedad comprenden del 20 % al 55 % (en peso) de uno o más materiales de carga, preferiblemente del 30 % al 50 % (en peso). Los ejemplos de porcentajes en peso adecuados del presente material de carga incluyen el 25 %, el 35 % o el 45 %.

Los presentes adhesivos de alta resistencia y resistentes a la humedad comprenden uno o más promotores de adhesión, tales como dos o más o tres o más. Preferiblemente, los presentes uno o más promotores de adhesión están presentes en una cantidad total del 0,3 al 15 % (en peso), tal como 0,3 %, 0,6 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 %, 3,5 %, 4 %, 4,5 %, 5 %, 5,5 %, 6 %, 6,5 %, 7 %, 7,5 %, 8 %, 8,5 %, 9 %, 9,5 %, 10 %, 10,5 %, 11 %, 11,5 %, 12 %, 12,5 %, 13 %, 13,5 %, 14,0 %, 14,5 % o 15 %.

Según la presente invención, los uno o más promotores de adhesión preferidos, adecuados para su uso, se eligen del grupo que consiste en

- un alcoxisilano funcionalizado con epoxi, tal como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil metildimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil metildietoxisilano, polímero de epoxisilano;

- un alcoxisilano o siloxanos funcionalizados con amina, tal como 3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, bencilamino-silano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-etil-3-trimetoxisilil-metilpropamina, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-(2-aminometilamino)propiltriethoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, feniltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, diamino silano oligomérico/oligosiloxano aminofuncional, ciclo[3-((2 aminoetil)amino)propil] metilsiloxano, poli[3-(2-aminoetil)aminopropil]metilsiloxano, compuestos de poldimetilsiloxano con grupos aminoalquilo, silano 3-aminofuncional, aminosilano multifuncional, cebador de silano y siloxano aminofuncional, siloxano aminofuncional, silano de poliéter terminado + aditivo, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-trimetoxisililpropil)amina, bis(3-triethoxisililpropil)amina, oligómero de silano aminofuncional, oligosiloxano aminofuncional, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminoisobutilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)propiltrimetoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano, mezcla de diamino silano, 3-anilino-propiltrimetoxisilano, N,N-dietilaminopropiltrimetoxisilano, N,N-dimetilaminopropiltrimetoxisilano, butilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexil(aminometil)triethoxisilano, 2-aminoetilaminometiltriethoxisilano, dietilaminometiltriethoxisilano, hidrolizado de amino silano, polímero de amino silano

- un alcoxisilano funcionalizado con anhídrido, tal como el anhídrido 3-(triethoxisilil)propil-succínico o silano con funcionalidad tiocarboxilato

- un alcoxisilano funcionalizado con alquilo tal como dodeciltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, trimetiletoxosilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano; n-dodecilmetildietoxisilano, n-dodeciltriethoxisilano, octadeciltriethoxisilano, n-hexadeciltriethoxisilano, tetraetoxisilano-28, tetraetoxisilano-32, tetraetoxisilano-40, 1,2 bis(triethoxisilil)etano, 1,2 bis(trimetoxisilil)etano, metilpropildietoxisilano metilpropildimetoxisilano, isooctiltriethoxisilano, octilmetildimetoxisilano, octilmetildietoxisilano, n-octadecilmetildimetoxisilano, n-octadecilmetildietoxisilano

- un alcoxisilano funcionalizado con cloro tal como 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildietoxisilano, triclorosilano, metilpropildiclorosilano, 3-cloropropiltriclorosilano, 3-cloropropildiclorometilsilano, n-propiltriclorosilano, 3-acetoxipropilmetildiclorosilano, viniltriclorosilano, n-octiltriclorosilano, isooctiltriclorosilano, octil(metil)diclorosilano, n-dodeciltriclorosilano, n-dodecilmetildiclorosilano, n-hexadeciltriclorosilano, n-hexadecilmetildiclorosilano, n-octadeciltriclorosilano, n-octadecilmetildiclorosilano, clorometiltriclorosilano, clorometiltriethoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildietoxisilano, 3-cloropropilmetildipropoxisilano

- un alcoxisilano funcionalizado con fenilo, tal como feniltriclorosilano, feniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, diclorodifenilsilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano, metilfenildietoxisilano

- un alcoxisilano funcionalizado con acriloxi, tal como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, (metacriloximetil)-metildimetoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano, (metacriloximetil)-metildimetoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriisopropoxisilano, 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, triacetoxietilsilano, 1,2-bis(triethoxisilil)etano, preparación de silano metacrílico, preparación de silano metacrílico, polímero de alcoxilsilano, n-propiltriacetoxisilano, acetoxisilano modificado, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(trimetoxisilil)etano, tetraetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano

- un alcoxisilano funcionalizado con azufre, tal como tetrasulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo], 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-tiocianatopropiltriethoxisilano, 3-(isocianatopropil)-trimetoxisilano

- un silano funcionalizado con trialcóxi, tal como trimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrietoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, N-metil[3-(trimetoxisilil)-propil]carbamato, N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato, N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, tris-[3-(trimetoxisilil)propil]-isocianurato

Según una realización especialmente preferida de la presente invención, los presentes promotores de la adhesión se seleccionan del grupo que consiste en un alcoxisilano funcionalizado con epoxi, en una cantidad del 0,3 al 5,0 % (en peso) y un alcoxisilano funcionalizado con amino, en una cantidad del 0,3 al 5,0 % (en peso) y un siloxano funcionalizado con amino, preferiblemente ciclo[3-((2 aminoetil)amino)propil]metilsiloxano, poli[3-(2-aminoetil)aminopropil]metilsiloxano en una cantidad del 0,3 al 5,0 % (en peso).

Preferiblemente, los presentes uno o más promotores de la adhesión están presentes en una cantidad del 0,3 al 15 % (en peso), tal como 0,3 %, 0,6 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 %, 3,5 %, 4,0 %, 4,5 %, 5,0 %, 5,5 %, 6,0 %, 6,5 %, 7,0 %, 7,5 %, 8,0 %, 8,5 %, 9,0 %, 9,5 %, 10 %, 10,5 %, 11 %, 11,5 %, 12 %, 12,5 %, 13 %, 13,5 %, 14,0 %, 14,5 % o 15 % (en peso).

Los alcoxisilanos funcionalizados con epoxi se hidrolizan en presencia de humedad para formar silanoles, que pueden reaccionar consigo mismos para producir siloxanos. Además, esto conduce a un aumento de la resistencia al agua.

Según otra realización preferida de este primer aspecto de la invención, los presentes adhesivos de alta resistencia y resistentes a la humedad comprenden del 0,3 % al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con epoxi, preferiblemente del 1,0 % al 4,0 % (en peso), más preferiblemente del 2,0 % al 3,0 % (en peso). Los ejemplos de porcentajes en peso adecuados del alcoxisilano funcionalizado con epoxi incluyen el 1,8 %, el 2,3 % o el 2,8 %.

Los alcoxisilanos funcionalizados con amino como promotor de la adhesión lo son para mejorar las propiedades mecánicas, por ejemplo, la resistencia mecánica. Además, esto conduce a un aumento de la resistencia al agua. Debido a la naturaleza del grupo amino, esta sustancia reacciona como una base. El silano se hidroliza autocatalíticamente en presencia de humedad (se libera metanol) para formar silanoles, que posteriormente pueden reaccionar consigo mismos para producir siloxanos o pueden unirse a sustratos inorgánicos.

Según otra realización preferida de este primer aspecto de la invención, los presentes adhesivos de alta resistencia y resistentes a la humedad comprenden del 0,3 % al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con amino, preferiblemente del 1,0 % al 4,0 % (en peso), más preferiblemente del 2,0 % al 3,0 % (en peso). Los ejemplos de porcentajes en peso adecuados del alcoxisilano funcionalizado con amino incluyen el 1,8 %, el 2,3 % o el 2,8 %.

Los siloxanos funcionalizados con amino se usan como promotores de la adhesión para mejorar, entre otras cosas, la hidrofobicidad, por ejemplo, la mejora de la resistencia al agua. Además, los siloxanos funcionalizados con amino proporcionan una mejor adhesión sobre la madera. Un siloxano funcionalizado con amino especialmente preferido según la presente invención es un siloxano funcionalizado con amino denominado Wacker GF 995 disponible de Wacker München, Alemania

Según otra realización preferida de este primer aspecto de la invención, los presentes adhesivos de alta resistencia y resistentes a la humedad comprenden del 0,3 % al 5,0 % (en peso) de uno o más siloxanos funcionalizados con amino, preferiblemente del 1,0 % al 4,0 % (en peso), más preferiblemente del 2,0 % al 3,0 % (en peso). Los ejemplos de porcentajes en peso adecuados del siloxano funcionalizado con amino incluyen el 1,8 %, el 2,3 % o el 2,8 %.

El adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad comprende un inactivador de radicales seleccionado preferiblemente de los estabilizantes de la luz o los absorbentes de UV con aminas impedidas, tales como benzotriazol, benzofenona, oxanilida o hidroxifeniltriazina.

El adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad comprende un inactivador de humedad seleccionado preferiblemente del grupo de alcoxisilanos funcionalizados con vinilo, tales como viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, diclorometilvinilsilano, dimetoximetilvinilsilano, dietoximetilvinilsilano, viniltriacetoxisilano, clorodimetilvinilsilano, viniltriclorosilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, vinilsilano oligomérico, viniltri(isopropoxi)silano, polímero de vinilsilano, preparación de vinilsilano, viniltriacetoxisilano.

El adhesivo de alta resistencia y resistencia a la humedad comprende un antioxidante tal como un antioxidante primario o un antioxidante secundario, fenil AO impedido, fosfito AO o tioéter AO

El presente adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad comprende un modificador reológico preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en una mezcla de poliolefinas, sílice hidrófoba, sílice hidrófila, cera de poliamida y calidades de carbonato de calcio precipitado ultrafino

El adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad comprende un catalizador, una amina dibásica, compuestos de estaño y un catalizador de titanato

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de una combinación de un poliéter modificado con silano o α -silano, un material de carga de tierra silíceo de Neuburgo y la combinación de un alcoxisilano funcionalizado con epoxi, un alcoxisilano funcionalizado con amino y un siloxano funcionalizado con amino para proporcionar un adhesivo.

- 5 La presente invención se ilustrará adicionalmente en el siguiente ejemplo de una realización especialmente preferida de la presente invención.

Ejemplo

- 10 Se preparó la siguiente composición que proporciona un adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad (las cantidades se indican en % (en peso))

Composición												
15	MA 480		54,20									
	Polímero ST 80			54,20								
	Geniosil XB 502	40,98			40,98	40,98	42,14	40,98	42,14	40,98	40,98	40,98
	Poliéter modificado con silano	13,66			13,66	13,66	14,05	13,66	14,05	13,66	13,66	13,66
20	Vinil trimetoxisilano	3,28	3,25	3,35	3,28	3,28	3,37	3,28	3,37	3,28	3,28	3,28
	HALS	0,55	0,54	0,54	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
	Ácido bencenopropanoico, Sillitin V85	0,55	0,54	0,54	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
25		32,79	32,52	32,52			32,79	32,79	32,79	32,79	32,79	32,79
	Material de carga B				32,79							
	Material de carga C					32,79						
	3-glicidoxipropil trimetoxisilano	2,73	2,71	2,71	2,73	2,73			2,81	2,73	2,73	2,73
30	3-glicidoxi propil metildietoxisilano							2,73				
35	ciclo[3-((2-aminoetil)amino)propil]metilsiloxano, poli[3-(2-aminoetil)amino propil]metil siloxano	2,73	2,71	2,71	2,73	2,73	2,81	2,73			2,73	2,73
40	N-2-(aminoetil)-3-amino propilmetil dimetoxisilano	2,73	2,71	2,71	2,73	2,73	2,81	2,73	2,81	2,73		
45	3-aminopropil trietoxisilano										2,73	
	N-2-(aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano									2,73		2,73
50	Catalizador de estaño		0,81	0,81								
Resultados												
55	Secuencia de acondicionamiento 1 ≥ 10 N/mm ²	12,68	7,88	9,6	11,2	10,8	12,7	13,2	11,0	10,8	10,8	12,5
	Secuencia de acondicionamiento 3 ≥ 4 N/mm ²	5,2	0,73	2,03	3,30	2,50	3,2	5,6	1,7	2,7	5,0	4,4
60	Secuencia de acondicionamiento 5 ≥ 4 N/mm ²	4,1	0,43	1,53	3,01	3,10	3,6	4,8	3,0	2,7	5,1	4,8
	WATT 91 $\geq 5,5$ N/mm ²	9,11	4,85	5,83	8,2	7,6	8,11	9,3	7,3	7,5	6,1	8,7

ES 3 019 832 T3

Se probó el adhesivo anterior de conformidad con la norma EN204/EN205 y las condiciones de prueba se pueden resumir de la siguiente manera:

Especie de madera: Haya (*Fagus Sylvatica*)

Contenido de humedad de la madera: 12 ± 1 %

Condiciones: 20 ± 2 °C y 65 ± 5 % h.r.

Tratamiento superficial antes del encolado: lijar con papel abrasivo de tamaño de grano 100

Número de la probeta de prueba: 20

Capa adhesiva: fina

Zona de encolado: 200 mm²

Velocidad de prueba: 50 mm/min

Temperatura de ensayo: 23 ± 2 °C

Temperatura de encolado: 20 ± 2 °C

Condiciones de encolado

Cobertura: 150 - 300/m²

Aplicación de pegamento: a una o ambas superficies

Presión: 0,2 y 1,0 N/mm

Tiempo de presión: 60 y 600 min

En las condiciones anteriores, los presentes adhesivos proporcionaron:

Secuencia de acondicionamiento:	Duración y estado	Resistencia
1 (EN 204/205)	7 días en atmósfera estándar	≥ 10 N/mm ²
3 (EN 204/205)	7 días en atmósfera estándar 4 días en agua a (20 ± 5) °C	≥ 4 N/mm ²
5 (EN 204/205)	7 días en atmósfera estándar 6 h de agua hirviendo 2 h en agua (20 ± 5) °C	≥ 4 N/mm ²
WATT 91 (EN14257) ¹		$\geq 5,5$ N/mm ²

1) NEN-EN 14257: Determinación de la resistencia a la tracción de las juntas de laboratorio a temperatura elevada.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad adecuado para usarse como adhesivo de curado por humedad, dicho adhesivo comprende:

a) del 25 al 75 % (en peso) de uno o más poliéteres modificados, en donde el uno o más poliéteres modificados son poliéteres modificados con silano;
b) del 10 al 60 % (en peso) de uno o más materiales de carga;
c) del 0,3 al 15 % (en peso) de promotores de la adhesión, dichos promotores de la adhesión son una combinación de un alcoxisilano funcionalizado con epoxi, un alcoxisilano funcionalizado con amino y un siloxano funcionalizado con amino;
en donde dicho adhesivo comprende además uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un inactivador de radicales, un inactivador de humedad, un antioxidante, un modificador reológico y un catalizador;
en donde dicho uno o más materiales de carga es tierra silícea de Neuburgo; y
en donde la alta resistencia se define como:

- 1) tener una resistencia superior a ≥ 10 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar;
 - 2) tener una resistencia superior a ≥ 4 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar y 4 días en agua a 20 ± 5 °C;
 - 3) tener una resistencia superior a ≥ 4 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar, 6 horas en agua hirviendo y 2 horas en agua a 20 ± 5 °C;
- en donde la resistencia presente se determina según la norma EN 204: Clasificación de los adhesivos termoplásticos para madera para aplicaciones no estructurales y EN205: Adhesivos para madera para aplicaciones no estructurales o para la determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción de juntas solapadas.
- 4) tener una resistencia superior a $\geq 5,5$ N/mm² después de 7 días en atmósfera estándar, 1 hora en un horno con ventilador precalentado, a $80 \pm 2,0$ °C durante 60 ± 2 min

en donde la resistencia presente se determina según la norma EN 14257: Determinación de la resistencia a la tracción de las juntas solapadas a temperatura elevada (WATT 91)

2. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según la reivindicación 1, que comprende:

a) del 25 al 75 % (en peso) de uno o más poliéteres modificados, en donde el uno o más poliéteres modificados son poliéteres modificados con silano;
b) del 10 al 60 % (en peso) de uno o más materiales de carga silíceos;
c) del 0,3 al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con epoxi
d) del 0,3 al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con amino
e) del 0,3 al 5,0 % (en peso) o uno o más siloxanos funcionalizados con amino;
f) un inactivador de radicales, preferiblemente del 0,1 al 0,5 % (en peso);
g) un inactivador de humedad, preferiblemente del 0,5 al 5 % (en peso);
h) un antioxidante, preferiblemente del 0,1 al 1 % (en peso);
i) un modificador reológico, preferiblemente del 0,2 al 5,0 % (en peso); y
j) un catalizador, preferiblemente del 0,05 al 5 % (en peso).

3. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dichos uno o más poliéteres modificados tienen una viscosidad dinámica en el intervalo de 250 a 150.000 mPa.s., preferiblemente de 250 a 50.000 mPa.s.

4. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dichos poliéteres modificados con silano son poliéteres modificados con α -silano.

5. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho adhesivo comprende del 45 al 70 % (en peso) de uno o más poliéteres modificados con silano, preferiblemente del 50 al 65 % (en peso).

6. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho adhesivo comprende del 20 al 55 % (en peso) de material de carga, preferiblemente, del 30 al 50 % (en peso).

7. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dichos promotores de la adhesión comprenden:

-un alcoxisilano funcionalizado con epoxi seleccionado del grupo que consiste en 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil triethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil metildimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil metildietoxisilano, y polímero de epoxisilano

-un alcoxisilano o siloxano funcionalizados con amino seleccionado del grupo que consiste en 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, bencilamino-silano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-etil-3-trimetoxisililmetilpropamina, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-(2-aminometilamino)propiltriethoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, feniltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, diamino silano oligomérico/oligosiloxano aminofuncional, ciclo[3-((2-aminoetil)amino)propil]metilsiloxano, poli[3-(2-aminoetil)aminopropil]metil siloxano, compuestos de polidimetilsiloxano con grupos aminoalquilo, silano 3-aminofuncional, aminosilano multifuncional, cebador de silano y siloxano aminofuncional, siloxano aminofuncional, poliéter terminado en silano + aditivo, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis (3-trimetoxisililpropil)amina, bis (3-triethoxisililpropil)amina, oligómero de silano aminofuncional, oligosiloxano aminofuncional, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminoisobutilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)propiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano, mezcla de diamino silano, 3-anilino-propiltrimetoxisilano, N,N-dietilaminopropiltrimetoxisilano, N,N-dimetilaminopropiltrimetoxisilano, butilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexil(aminometil)triethoxisilano, 2-aminoetilaminometiltriethoxisilano, dietilaminometiltriethoxisilano, hidrolizado de amino silano y polímero de amino silano

-un alcoxisilano funcionalizado con alquilo seleccionado del grupo que consiste en dodeciltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, trimetiletoxosilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano; dodecilmetildietoxisilano, n-dodeciltriethoxisilano, octadeciltriethoxisilano, n-hexadeciltriethoxisilano, tetraetoxisilano-28, tetraetoxisilano-32, tetraetoxisilano-40, 1,2 bis(triethoxisilil)etano, 1,2 bis (trimetoxisilil)etano, metilpropildietoxisilano metilpropildimetoxisilano, isooctiltriethoxisilano, octilmetildimetoxisilano, octilmetildietoxisilano, n-octadecilmetildimetoxisilano, n-octadecilmetildietoxisilano.

8. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dichos uno o más promotores de la adhesión comprenden además:

-un alcoxisilano funcionalizado con anhídrido seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en anhídrido 3-(triethoxisilil)propil-succínico y silano con funcionalidad tiocarboxilato;

-un alcoxisilano funcionalizado con cloro seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildietoxisilano; triclorosilano, metilpropildiclorosilano, 3-cloropropiltriclorosilano, 3-cloropropildiclorometilsilano, n-propiltriclorosilano, 3-acetoxipropilmetildiclorosilano, viniltriclorosilano, n-octiltriclorosilano, isooctiltriclorosilano, octil(metil)diclorosilano, n-dodeciltriclorosilano, n-dodecilmetildiclorosilano, n-hexadeciltriclorosilano, n-hexadecilmetildiclorosilano, n-octadeciltriclorosilano, n-octadecilmetildiclorosilano, clorometiltriclorosilano, clorometiltriethoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildietoxisilano y 3-cloropropilmetildipropoxisilano

-un alcoxisilano funcionalizado con fenilo seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en feniltriclorosilano, feniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, diclorodifenilsilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano y metilfenildietoxisilano

-un alcoxisilano funcionalizado con acriloxi seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, (metacriloximetil)-metildimetoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano, (metacriloximetil)-metildietoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriisopropoxisilano, 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, triacetoxietilsilano, 1,2-bis(triethoxisilil)etano, preparación de silano metacrílico, preparación de silano metacrílico, polímero de alcoxisilano, n-propiltriacetoxisilano, acetoxisilano modificado, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(trimetoxisilil)etano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y tetrapropoxisilano

-un alcoxisilano funcionalizado con azufre seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en tetrasulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo], 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-tiocianatopropiltriethoxisilano y 3-(isocianatopropil)-trimetoxisilano; y

- 5 -un silano funcionalizado con trialcoxi seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en trimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, N-metil[3-(trimetoxisilil)-propil]carbamato, N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato, N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato. Metildimetoxisilano, metildietoxisilano y tris-[3-(trimetoxisilil)propil]-isocianurato
9. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho adhesivo comprende del 0,3 al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con epoxi, preferiblemente del 1,0 al 4,0 % (en peso), más preferiblemente del 2,0 al 3,0 % (en peso); y/o
- 10 en donde dicho adhesivo comprende del 0,3 al 5,0 % (en peso) de uno o más alcoxisilanos funcionalizados con amino, preferiblemente del 1,0 al 4,0 % (en peso), más preferiblemente del 2,0 al 3,0 % (en peso); y/o en donde dicho adhesivo comprende del 0,3 al 5,0 % (en peso) de uno o más siloxanos funcionalizados con amino, preferiblemente del 1,0 al 4,0 % (en peso), más preferiblemente del 2,0 al 3,0 % (en peso).
- 15 10. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho inactivador de radicales se selecciona del grupo de estabilizantes de luz o absorbentes de UV con aminas impedidas, tales como benzotriazol, benzofenona, oxanilida o hidroxifeniltrianzina.
- 20 11. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde
- 25 -dicho inactivador de humedad se selecciona del grupo alcoxisilanos funcionalizados con vinilo, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, diclorometilvinilsilano, dimetoximetilvinilsilano, dietoximetilvinilsilano, viniltriacetoxisilano, clorodimetilvinilsilano, viniltriclorosilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, vinilsilano oligomérico, viniltri(isopropoxi)silano, polímero de vinilsilano, preparación de vinilsilano, viniltriacetoxisilano; y/o
- 30 -dicho antioxidante es un antioxidante primario o un antioxidante secundario, fenil AO impedido, fosfito AO o tioéter AO; y/o
- dicho modificador reológico se selecciona del grupo que consiste en una mezcla de poliolefinas, sílice, cera de poliamida y UF-PCC.
12. Adhesivo de alta resistencia y resistente a la humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicho catalizador es una amina dibásica, un compuesto de estaño o un catalizador de titanato.
- 35 13. Uso de una combinación de un poliéter modificado con silano, preferiblemente un poliéter modificado con α -silano, un material de carga de tierra sílicea de Neuburgo, un alcoxisilano funcionalizado con epoxi, un alcoxisilano funcionalizado con amino y un siloxano funcionalizado con amino para proporcionar un adhesivo de alta resistencia, resistente a la humedad y de curado por humedad
- 40 en donde la alta resistencia se define como:
- 1) tener una resistencia superior a ≥ 10 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar;
- 45 2) tener una resistencia superior a ≥ 4 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar y 4 días en agua a 20 ± 5 °C;
- 3) tener una resistencia superior a ≥ 4 N/mm² después de 7 días en una atmósfera estándar, 6 horas en agua hirviendo y 2 horas en agua a 20 ± 5 °C;
- 50 en donde la resistencia presente se determina según la norma EN 204: Clasificación de los adhesivos termoplásticos para madera para aplicaciones no estructurales y EN205: Adhesivos para madera para aplicaciones no estructurales o para la determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción de juntas solapadas.
- 4) tener una resistencia superior a $\geq 5,5$ N/mm² después de 7 días en atmósfera estándar, 1 hora en un horno con ventilador precalentado, a $80 \pm 2,0$ °C durante 60 ± 2 min
- 55 en donde la resistencia presente se determina según la norma EN 14257: Determinación de la resistencia a la tracción de las juntas solapadas a temperatura elevada (WATT 91).
14. Uso según la reivindicación 13, en donde
- 60 -dicho alcoxisilano funcionalizado con epoxi es 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil metildimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil metildietoxisilano y polímero de epoxisilano; y/o
- 65 -dicho alcoxisilano funcionalizado con amino es 3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-

aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, bencilamino-silano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-etil-3-trimetoxisilil-metilpropamina, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-(2-aminometilamino)propiltriethoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, feniltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, diamino silano oligomérico/oligosiloxano aminofuncional, ciclo[3-(2-aminoetil)amino]propil]metilsiloxano, poli[3-(2-aminoetil)aminopropil]metilsiloxano, compuestos de polidimetilsiloxano con grupos aminoalquilo, silano 3-aminofuncional, aminosilano multifuncional, cebador de silano y siloxano aminofuncional, siloxano aminofuncional, poliéter terminado en silano + aditivo, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-trimetoxisililpropil)amina, bis(3-triethoxisililpropil)amina, oligómero de silano aminofuncional, oligosiloxano aminofuncional; N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminoisobutylmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)propiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano, mezcla de diaminosilano, 3-anilino-propiltrimetoxisilano, N,N-dietilaminopropiltrimetoxisilano, N,N-dimetilaminopropiltrimetoxisilano, butilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexil(aminometil)triethoxisilano, 2-aminoetilaminometiltriethoxisilano, dietilaminometilaminometiltriethoxisilano, hidrolizado de aminosilano y polímero de aminosilano.