

(11) Número de Publicação: **PT 2511355 E**

(51) Classificação Internacional:  
**C09J 4/00 (2013.01)**

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2011.04.12</b>	(73) Titular(es): <b>HENKEL IRELAND LIMITED</b> <b>ALFRED-NOBEL-STRASSE 10 40789 MONHEIM</b> <b>IE</b>
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2012.10.17</b>	
(45) Data e BPI da concessão: <b>2013.10.23</b> <b>019/2014</b>	(72) Inventor(es): <b>RUTH KELLY</b> <b>IE</b> <b>ROBERT J. LAMBERT</b> <b>IE</b> <b>LISA MCDONAGH</b> <b>IE</b> <b>MARISA PHELAN</b> <b>IE</b> <b>CORMAC DUFFY</b> <b>IE</b>
	(74) Mandatário: <b>MANUEL BASTOS MONIZ PEREIRA</b> <b>RUA DOS BACALHÓEIROS, 4 1100-070 LISBOA</b> <b>PT</b>

(54) Epígrafe: **ADESIVO DE CIANOACRILATO COM RESISTÊNCIA À ÁGUA MELHORADA**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE EM GERAL AOS PRODUTOS ADESIVOS DE CIANOACRILATO, E, MAIS PARTICULARMENTE, A UM ADESIVO DE UMA PARTE, QUE COMPREENDE UM OU MAIS ÉSTERES DE 2-CIANOACRILATO, UM OU MAIS BIS-SILANOS E OPCIONALMENTE UM OU MAIS MONOSILANOS E PARA O USO DO REFERIDO MATERIAL ADESIVO COMO UM ADESIVO INSTANTÂNEO COM MAIOR RESISTÊNCIA À ÁGUA.

RESUMO

**ADESIVO DE CIANOACRILATO COM RESISTÊNCIA À ÁGUA MELHORADA**

A presente invenção refere-se em geral aos produtos adesivos de cianoacrilato, e, mais particularmente, a um adesivo de uma parte, que compreende um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato, um ou mais bis-silanos e opcionalmente um ou mais monosilanes e para o uso do referido material adesivo como um adesivo instantâneo com maior resistência à água.

## DESCRIÇÃO

### **ADESIVO DE CIANOACRILATO COM RESISTÊNCIA À ÁGUA MELHORADA**

A presente invenção refere-se em geral a produtos adesivos de cianoacrilato, e, mais particularmente, a um adesivo de uma parte, que compreende um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato, um ou mais bis-silanos e opcionalmente um ou mais monosilanos e a utilização do referido adesivo como um adesivo instantâneo com resistência melhorada à água.

Os adesivos de cianoacrilato são conhecidos pela sua aderência rápida e capacidade de ligação a uma ampla variedade de substratos. São comercializados como adesivos instantâneos. São úteis como adesivo para todos os fins, uma vez que são um adesivo de componente único, muito económico, uma vez que apenas é requerida pequena quantidade para cada aplicação e, geralmente, não requerem qualquer equipamento para facilitar a cura.

Devido a uma insuficiente resistência à água, é normalmente observado que uma junta adesiva formada por um adesivo de cianoacrilato curado não é resistente ao ser exposta a condições de humidade elevada.

É conhecido a partir da técnica anterior de que adesivos à base de cianoacrilato de uma parte específica ou duas partes podem ser utilizados para formar ligações adesivas resistentes à água e resistentes, especialmente no vidro.

Neste contexto, o pedido de patente japonesa nº 1993-207634 descreve sistemas de adesivos de duas partes em que os silanos são utilizados para pré-tratar o vidro, antes da aplicação do adesivo de cianoacrilato.

O inconveniente deste sistema de duas partes é ultrapassado por uma composição de adesivo de uma única parte como descrito no documento WO 1998/07802 A1. Aqui, é formada uma ligação à prova de água por um adesivo de uma parte de colagem ao vidro que compreende um monómero de cianoacrilato; pelo menos um agente plastificante na quantidade de 15 a 60% p/p, em peso da composição, e pelo menos um silano na quantidade de 0,01% a 5,0% p/p, em peso, da composição. Os componentes de silano adequados da invenção acima referida incluem apenas monosilanos.

Não obstante o estado da tecnologia, seria desejável melhorar ainda mais a resistência à água de ligações adesivas formadas por adesivos de cianoacrilato curados. Em particular, seria desejável proporcionar adesivos de cianoacrilato de uma parte, que sejam estáveis durante a armazenagem e que tenham propriedades de resistência à água melhoradas em relação à formulação adesiva comparável da técnica anterior.

A presente invenção atende a esses desejos, fornecendo um adesivo de uma parte, que compreende

- a) um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato numa quantidade de pelo menos 30%-p, com base na quantidade total do adesivo de uma única parte.;
- b) um ou mais bis-silanos, e
- c) opcionalmente um ou mais monosilanos

Os adesivos de uma parte da presente invenção têm a vantagem de que as ligações adesivas formadas pelos produtos curados dos referidos adesivos exibem uma melhor resistência à água. Assim, é possível ligarem-se a substratos diferentes, mesmo que estes substratos estejam em contacto permanente ou frequente com humidade ou água.

Por conseguinte, o adesivo de uma parte da presente invenção pode ser utilizado em todos os artigos, mesmo loiças domésticas, que serão sujeitas a ciclos de lavagem. Outra vantagem do adesivo de uma parte da presente invenção é a melhoria da durabilidade das ligações adesivas formadas em ambientes agressivos. Assim, é possível expor substratos ligados à água e/ou lavar os ditos substratos ligados numa máquina de lavar doméstica, mesmo se forem usados detergentes para lavar louça alcalinos.

A presente invenção proporciona ainda o produto curado do adesivo da presente invenção e um método de ligação a substratos, que compreende os passos de aplicação de uma composição de adesivo de uma só fase da presente invenção, a pelo menos um dos substratos e colocar os substratos em conjunto.

Num outro aspeto, a presente invenção relaciona-se com o uso de um adesivo de uma parte da presente invenção como um adesivo instantâneo com resistência melhorada à água.

Noutro aspeto, a presente invenção refere-se à utilização de uma ou mais bis-silanos da presente invenção para melhorar a resistência à água de uma substância adesiva, que compreende um ou mais de éster 2-cianoacrilato. Particularmente a boa resistência à água dos adesivos atrás mencionados pode ser alcançada através da utilização de um ou mais bis-silanos da presente invenção em combinação com um ou mais monosilanos da presente invenção.

Tal como aqui utilizado, o termo "uma parte" refere-se a uma composição adesiva em que um ou mais bis-silanos e opcionalmente um ou mais monosilanos são misturados com um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato antes de usar. O adesivo

de uma parte da presente invenção é de preferência estável durante o armazenamento, o que significa que a formulação de adesivo permanece homogénea, conforme determinado por inspeção visual sem contraste, quando armazenados durante um período de pelo menos cerca de 5 dias, a 22 °C num recipiente selado.

O bis-silano e o monosilano, se presentes, são componentes livres e móveis do adesivo de uma parte da presente invenção, o que significa que os referidos compostos de silano não são imobilizados sobre um material transportador, tal como uma superfície sólida.

Na presente invenção, a resistência à água é medida por meio da determinação da resistência à humidade e/ou a resistência à máquina de lavar louça de uma ligação adesiva formada pelo produto curado do adesivo de uma parte da presente invenção. A resistência à humidade e a resistência à máquina de lavar louça pode ser determinado conforme descrito nos exemplos.

O adesivo de uma parte da presente invenção compreende um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato, numa quantidade de, pelo menos, 30%-p, com base na quantidade total de adesivo de uma parte. Quando a quantidade de um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato é inferior a 30%-p, o adesivo resultante não é capaz de formar ligações estáveis e duráveis, especialmente quando está a ser exposto a temperaturas elevadas e/ou a condições de humidade elevada.

Os ésteres de 2- cianoacrilato adequados podem ser de fórmula



em que R<sup>a</sup> é selecionado a partir de grupos alquilo, alcoxialquilo, cicloalquilo, haloalquilo, alcenilo, alcinilo, arilalquilo, ou arilo.

De preferência, o éster de 2-cianoacrilato de alquilo é selecionado a partir de 2-cianoacrilatos, 2-cianoacrilatos de alcoxialquilo, di-cianoacrilatos e/ou combinações destes.

Os 2-cianoacrilatos de alquilo adequados incluem 2-cianoacrilatos de alquilo em C<sub>1-15</sub>, tais como 2-cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, 2-cianoacrilato de n-propilo, 2-cianoacrilato de iso-propilo, 2-cianoacrilato de n-butilo, 2-cianoacrilato de iso-butilo, 2-cianoacrilato de sec-butilo, 2-cianoacrilato de n-pentilo, 2-cianoacrilato de neo-pentilo, 2-cianoacrilato de n-hexilo, 2-cianoacrilato de iso-hexilo, 2-cianoacrilato de n-heptilo, 2-cianoacrilato de 2-ethylhexilo, 2-cianoacrilato de n-octilo, 2-cianoacrilato de 2-octilo, 2-cianoacrilato de n-nonilo, e 2-cianoacrilato de n-decilo.

Os 2-cianoacrilatos de alcoxialquilo adequados incluem de 2-cianoacrilatos de alcoxialquilo em C<sub>3-10</sub>, tais como 2-cianoacrilato de metoximetilo, cianoacrilato de 2-ethoximetilo, 2-cianoacrilato de 2-methoxietilo, 2-cianoacrilato de 2-ethoxietilo, 2-cianoacrilato de 3-methoxipropilo, 2-cianoacrilato de 3-ethoxipropilo, e 2-cianoacrilato de 3-propoxipropilo.

Os di-cianoacrilatos adequados incluem de 1,6-hexanodiol-bis (2-cianoacrilato), 1,8-octanodiol-bis (2-cianoacrilato), 1,10-decanodiol-bis (2-cianoacrilato), 2,2'-dicianoacrilato de etilenoglicol, 2-buteno-1,4-diol-

bis (2-cianoacrilato) e 2-butino-1,4-diol-bis (2-cianoacrilato).

[0022] Outros ésteres de 2-cianoacrilato desejáveis que podem ser utilizados no adesivo de uma parte da presente invenção incluem 2-cianoacrilato de tetrahidrofurilo, 2-cianoacrilato de propargilo, 2-cianoacrilato de alilo, 2-cianoacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, e 2-cianoacrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo.

Numa forma de realização preferida da presente invenção, o éster de 2-cianoacrilato é selecionado entre 2-cianoacrilato de alilo, 2-cianoacrilato de 2-metoxietilo, 2-cianoacrilato de 2-etoxietilo, 2-cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, 2-cianoacrilato de n-propilo, 2-cianoacrilato de isopropilo, 2-cianoacrilato de n-butilo, 2-cianoacrilato de tetrahidrofurilo, 2-cianoacrilato de n-pentilo, 2-cianoacrilato de neopentilo, 2-cianoacrilato de ciclohexilo, 2-cianoacrilato de 1-octilo, e/ou 2-cianoacrilato de octilo e/ou combinações destes. De preferência são utilizados na presente invenção, 2-cianoacrilato de etilo e/ou 2-cianoacrilato de n-butilo, embora também possam ser usados outros ésteres de 2-cianoacrilato.

Os ésteres de 2-cianoacrilato da presente invenção são conhecidos na técnica e estão descritos, por exemplo, nas Patentes dos Estados Unidos 5,328,687 de Leung et al., 3,527,841 de Wicker et al., 3,722,599 de Robertson et al., 3,995,641 de Kronenthal et al., 3940362 de Overhults, 7,718,821 e 7,659,423, ambos de McArdle et al.

É desejável que um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato estejam presentes numa quantidade de, pelo menos, 40%-p.,

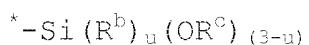
Mais preferencialmente numa quantidade de, pelo menos, 55%-p, e especialmente de preferência numa quantidade de pelo menos, 75%-p, cada um com base na quantidade total de adesivo de uma parte da presente invenção. Mais preferencialmente, um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato estão presentes numa quantidade entre 55 e 99,5%-p, de preferência numa quantidade de 70 a 99 %-p, e mais preferencialmente numa quantidade de 75-98%-p, cada um com base na quantidade total de adesivo de uma parte da presente invenção.

Para além dos acima mencionados um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato, o adesivo de uma parte da presente invenção comprehende ainda um ou mais bis-silanos. Usando uma combinação de um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato e um ou mais bis-silanos no adesivo de uma parte da presente invenção, a resistência à água do referido adesivo é melhorada. Notavelmente, outras propriedades do adesivo de uma parte do presente invenção, tal como a sua velocidade de colagem rápida e a capacidade para se ligar a uma grande variedade de substratos, não são significativamente afetadas negativamente pela adição do componente de bis-silano.

O termo "bis-silano", como aqui utilizado, refere-se a compostos de silano que tem exatamente dois átomos de silício por molécula, em que os dois átomos de silício estão ligados entre si por um grupo de ligação divalente e cada átomo de silício transporta três substituintes adicionais, em que pelo menos um dos substituintes adicionais é de preferência um resíduo alcoxi. Consequentemente, o bis-silano da presente invenção comprehende dois grupos sililo terminais, de preferência dois grupos alcoxi-sililo terminais.

O grupo de ligação divalente do bis-silano da presente invenção pode ser um grupo alquíleno linear ou ramificado de 1 a 40, de preferência de 2 a 20 e mais preferencialmente de 2 a 10 átomos de carbono, em que os grupos de ligação bivalentes preferidos são o etíleno, propíleno ou butíleno.

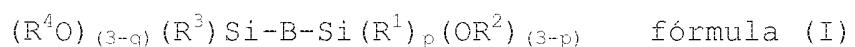
Numa forma de realização da presente invenção, o grupo sililo terminal do bis-silano da presente invenção é representado pela fórmula



em que  $u$  é 0, 1 ou 2, cada  $\text{R}^b$  é independentemente selecionado entre hidrogénio, halogéneo, alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo e cada  $\text{R}^c$  é independentemente selecionado a partir de alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo. Numa forma de realização particularmente preferida,  $u$  é 0 e  $\text{R}^c$  é selecionado entre alquilo, em que os grupos alquilo preferidos incluem metilo, etilo, n-propilo e iso-propilo. Os grupos terminais de sililo apropriados de bis-silano da presente invenção incluem trimetoxisilano, trietoxisilano, tri-n-propoxisilano e/ou grupos tri-iso-propoxisilano.

O bis-silano da presente invenção é de preferência, um composto não polimérico, o que significa que o peso molecular do referido bis-silano é de preferência inferior a 1000 g/mol, mais preferencialmente inferior a 750 g/mol, e particularmente de preferência inferior a 500 g/mol.

Os bis-silanos adequados da presente invenção podem ser representados pela fórmula (I),

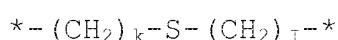


em que  $p$  é 0 a 3,  $q$  é 0 a 3, o símbolo B representa um grupo de ligação bivalente que compreende 1 a 40 átomos de

carbono, cada R<sup>1</sup> e cada R<sup>3</sup> é selecionado independentemente entre hidrogénio, halogéneo, alquilo, tal como alquilo em C<sub>1-5</sub>, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo e cada R<sup>2</sup> e cada R<sup>4</sup> é selecionado independentemente entre alquilo, tal como alquilo em C<sub>1-5</sub>, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo.

Os resíduos alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou de acilo acima mencionado também podem ser adequadamente substituídos com um ou mais substituintes. Os substituintes preferidos incluem átomos de flúor, cloro, bromo ou iodo.

O grupo de ligação bivalente B da fórmula (I) pode ser um grupo alquíleno linear ou ramificado de 1 a 24, de preferência de 2 a 20 e mais preferencialmente de 2 a 10 átomos de carbono, em que são preferidos o etileno, propileno ou butileno. Numa forma de realização alternativa o grupo divalente de ligação B de fórmula (I) compreende de 1 a 24, de preferência de 2 a 20 e mais preferencialmente 2 a 10 átomos de carbono e pelo menos um átomo de enxofre. Assim, o grupo divalente de ligação pode ter a fórmula



em que k é de 1 a 5 e l é de 1 a 5.

Numa forma de realização da presente invenção, p e q de fórmula (I) são cada um 0 e/ou cada R<sup>2</sup> e cada R<sup>4</sup> de fórmula (I) são metilo, etilo, n-propilo ou iso-propilo.

O bis-silano da presente invenção pode ser selecionado entre uma ampla variedade de alcoxi-silanos. Os bis-silanos preferidos da presente invenção são selecionados entre 1,1-bis(trimetoxisilil)-metano, 1,1-bis(trietoxisilil)-metano, 1,1-bis(propoxisilil) metano, 1,2-bis(trimetoxisilil)etano, 1,2-bis(trietoxisilil)etano, 1,2-

bis (tripropoxisilil) etano, 1,3-bis(trimetoxisilil)-propano, 1,3-bis(trietoxisilil)-propano, 1,3-bis (tripropoxisilil)propano, 1,4-bis (trimetoxisilil)-butano, 1,4-bis (trietoxisilil)butano, 1,4-bis (tripropoxisilil)butano, 1,5-bis(trimetoxisilil)pentano, 1,5-bis (trietoxisilil)pentano, 1,5-bis (tripropoxisilil)pentano, 1,6-bis(trimetoxisilil)-hexano, 1,6-bis (trietoxisilil)-hexano, 1,6-bis (tripropoxisilil)hexano e/ou qualquer combinação destes.

Como utilizado acima, o termo "tripropoxi" refere-se a tri-n-propoxi e/ou tri-iso-propoxi.

Os bis-silanos que dão um equilíbrio particularmente bom de compatibilidade e desempenho incluem 1,2-bis(trimetoxisilil)etano, 1,2-bis(trietoxisilil)etano, 1,2-bis (tripropoxisilil) etano, 1,3-bis(trimetoxisilil)-propano, 1,3-bis(trietoxisilil)-propano, e 1,3-bis (tripropoxisilil)propano.

Os bis-silanos da presente invenção são conhecidos na técnica e estão disponíveis comercialmente em várias empresas, incluindo a Wacker Chemie AG, Gelest Inc. e Evonik Industries AG.

Além disso, é desejável que um ou mais bis-silanos da presente invenção estejam presentes numa quantidade de 0,01 a 0,5%-p, de preferência numa quantidade de 0,015 a 0, %-p, e mais preferencialmente numa quantidade de 0,02 e 0, %-p, cada um com base na quantidade total de adesivo de uma parte da presente invenção. A utilização de bis-silanos da presente invenção nas gamas de concentrações acima mencionadas é vantajosa, porque os adesivos resultantes de uma parte têm excelente estabilidade no armazenamento e

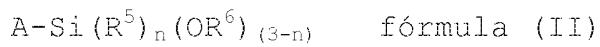
baixa viscosidade e, particularmente, boa resistência à água.

A resistência à humidade e/ou a resistência à máquina de lavar louça pode ainda ser melhorada pela utilização de um ou mais dos bis-silanos acima mencionados, em combinação com um ou mais monosilanos.

O termo "monosilano", tal como aqui utilizado, refere-se a compostos de silano que têm exatamente um átomo de silício por molécula com quatro substituintes ligados à mesma, com a condição de que nem todos os quatro substituintes sejam hidrogénio. De preferência, pelo menos um substituinte é um resíduo alcoxi, em que é particularmente preferido que três dos quatro substituintes sejam resíduos alcoxi.

O monosilano da presente invenção é de preferência um composto não polimérico, o que significa que o peso molecular do referido monosilano é de preferência inferior a 1000 g/mol, mais preferencialmente inferior a 750 g/mol, e especialmente de preferência menos do que 500 g/mol.

O monosilano da presente invenção pode ser representado pela fórmula (II),



em que n é de 0 a 3, de preferência 0, 1 ou 2, A é um resíduo que compreende 1 a 40, de preferência 2 a 10 átomos de carbono, cada  $R^5$  é independentemente selecionado entre hidrogénio, halogéneo, alquilo, tal como alquilo em  $C_{1-5}$ , cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo e cada  $R^6$  é independentemente selecionado entre alquilo, tal como alquilo em  $C_{1-5}$ , cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo.

Os resíduos acima mencionados de alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou de acilo também podem ser adequadamente substituídos com um ou mais substituintes. Os substituintes preferidos incluem átomos de flúor, cloro, bromo ou iodo.

Numa forma de realização do presente invenção n da fórmula (II) é de 0 e/ou cada  $R^6$  da fórmula (II) é metilo, etilo, n-propilo ou iso-propilo.

O resíduo A da fórmula (II) pode ser uma cadeia linear, ramificada, resíduo hidrocarboneto cílico ou linear, que compreende de preferência 1 a 10 átomos de carbono. Em algumas formas de realização da presente invenção A é um grupo alquilo, cicloalquilo, ou um grupo alcenilo.

Em alternativa, o resíduo A pode compreender um ou mais grupos aromáticos. Neste contexto, é preferível que o resíduo A da fórmula (II) seja selecionado entre aralquilo, aralcenilo, ou grupos arilo.

O termo "aralquilo", tal como aqui utilizado, refere-se a alquil-arilo ligados através de uma porção alquilo e a porção alquilo contém de preferência 1 a 6 carbono. Exemplos de grupos aralquilo incluem benzilo, etilfenilo, propilfenilo, naftilmetilo e semelhantes.

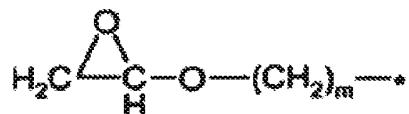
O termo "aralcenilo" como aqui utilizado, refere-se a alcenil-arilo ligados através de porção alcenilo e a porção alcenilo contém de preferência 1 a 6 carbono.

Desejavelmente, o resíduo A da fórmula (II) compreende pelo menos uma ligação insaturado carbono-carbono e/ou pelo menos um grupo funcional contendo oxigénio, em que o referido grupo funcional contendo oxigénio é de preferência

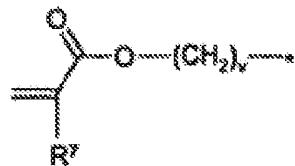
selecionado entre grupos epoxi, éster, carboxilo, anidrido, e/ou (met)acrioloílo.

Tal como aqui utilizado, o termo "(met)acrioloílo" refere-se a metacrioloílo e/ou acrioloílo.

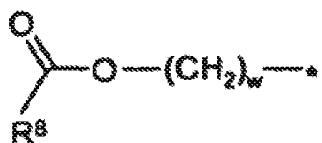
Em formas de realização exemplificativas da presente invenção, o resíduo A da fórmula (II) é selecionado a partir de um dos seguintes grupos funcionais:



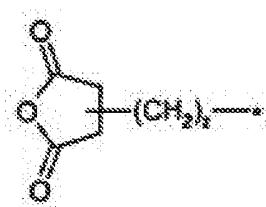
onde  $m$  é de 1 a 10, de preferência 1 a 5;



em que  $v$  é 0 a 10, de preferência 1 a 5 e  $\text{R}^7$  é hidrogénio ou alquilo, tal como metilo ou etilo;



em que  $w$  é de 0 a 10, de preferência 1 a 5 e  $\text{R}^8$  é alquilo, tal como metilo ou etilo, ou arilo, tal como fenilo;



onde z é de 1 a 10, de preferência de 2 a 5.

O monossilano da presente invenção pode ser selecionado entre uma ampla variedade de diferentes trialcoxisilanos. Os monosilanos preferidos da presente invenção são selecionados a partir de viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, dimetildiacetoxisilano, propitriacetoxisilano, vinilmetildiacetoxisilane, (met)acriloximetiltrimetoxisilano, (met)acriloxietiltrimethoxisilane, (met)acriloxipropiltrimetoxisilano, (met)acriloximetiltrietoxisilano, (met)acriloxietiltrietoxisilano, (met)acriloxipropiltriethoxisilano, (met)acriloxiciclohexiltrimetoxisilano, (met)acriloxiciclohexiltrietoxisilano, (3-trimetoxisilil) anidrido propilsuccinico, (3-trietoxisilil) anidrido propilsuccinico, benzoiloxietiltrimetoxisilano, benzoiloxipropiltrimetoxisilano, benzoiloxietiltrietoxisilano, benzoiloxipropiltriethoxisilano, stiriletiltrimetoxisilano, stiriletiltriethoxisilano, stirilpropiltrimetoxisilane, stirilpropiltriethoxisilano e/ou qualquer combinação destes.

Os monosilanos acima mencionados são usados de preferência em combinação com 1,2-bis(trimetoxisilil) etano ou 1,2-bis (triethoxisilil) etano.

Os monosilanos da presente invenção são conhecidos na técnica e estão comercialmente disponíveis a partir de várias empresas, incluindo a Wacker Chemie AG, Gelest Inc. e Evonik Industries AG.

Além disso, é desejável que em um ou mais monosilanos da presente invenção estejam presentes numa quantidade de 0,05 a 2%-p, de preferência numa quantidade de 0,1 a 1%-p, e mais preferencialmente numa quantidade de 0,15 a 0,5%-p, cada um com base na quantidade total de adesivo de uma parte da presente invenção.

é conseguida uma resistência à água particularmente boa em substratos cerâmicos, quando o bis-silano e o monosilano da presente invenção são ambos usados, nas seguintes quantidades, cada um com base na quantidade total da presente invenção:

- de 0,01 a 0,5%-p de um ou mais bis-silanos e 0,05 a 2%-p de um ou mais monosilanos;
- de 0,015 a 0,25%-p de um ou mais bis-silanos e de 0,1 a 1%-p de um ou mais monosilanos;
- de 0,02 a 0,1%-p de um ou mais bis-silanos e 0,15-0,5%-p de um ou mais monosilanos.

Pode ser conseguido equilíbrio de resistência de ligação e resistência à água particularmente bons, quando a razão molar de átomos de silício do componente monosilano para os átomos de silício do componente bis-silano, no adesivo de

uma parte da presente invenção, está no intervalo entre 10:1 e 1:1, de preferência no intervalo entre 5:1 e 2:1.

O adesivo de uma parte da presente invenção pode ainda compreender um ou mais aditivos, os quais são preferencialmente selecionados a partir de inibidores de polimerização aniónicos, inibidores de polimerização por radicais, espessantes, plastificantes, aceleradores, endurecedores, agentes de enchimento, perfumes, corantes, pigmentos, agentes resistentes ao calor, modificadores reológicos, promotores de adesão, indicadores de mudança de cor e/ou qualquer combinação destes.

Se estiver presente, é desejável que a quantidade total de todos os aditivos do adesivo de uma parte da presente invenção esteja na gama de 0,1 a 50%-p, de preferência no intervalo de 0,5 a 20%-p, e mais preferencialmente na gama de 5 a 15%-p, cada um com base na quantidade total de adesivo de uma parte da presente invenção.

Podem ser adicionados u ou mais inibidores de polimerização aniónicos ao adesivo de uma parte da presente invenção para aumentar a estabilidade do adesivo de uma parte, durante o armazenamento. Os exemplos de inibidores úteis incluem dióxido de enxofre, trióxido de enxofre, óxido nítrico, ácido fluorídrico, trifluoreto de boro, ácido metanosulfônico, ácidos sulfônicos aromáticos, ácidos sulfônicos alifáticos, ácidos fosfóricos, sulfonas e combinações destes. A quantidade de inibidor deverá ser adequadamente qualquer quantidade conveniente, a fim de retardar a cura do adesivo de uma parte. Desejavelmente, os inibidores de polimerização aniónicos estão presentes em cerca de 0,0001 a cerca de 0,1%-p, com base no peso total do adesivo de uma parte.

Podem ser adicionados um ou mais inibidores de polimerização por radicais ao adesivo de uma parte da presente invenção para efeitos de captura de radicais, que são formados devido à luz durante o armazenamento. Tais inibidores são normalmente do tipo fenólico, incluindo, por exemplo, hidroquinona e éter monometílico de hidroquinona. Outros inibidores adequados para utilização na presente invenção incluem 2,2'-metilenobis(4-metil-6-tertbutilfenol), hidroxitolueno butilado e hidroxianisole butilado. Desejavelmente, os inibidores de polimerização por radicais estão presentes em cerca de 0,001 a cerca de 2,0%-p, com base no peso total do adesivo de uma parte.

Pode ser adicionado um ou mais espessantes para aumentar a viscosidade do adesivo de uma parte. Podem ser utilizados vários polímeros como agentes espessantes, os exemplos incluem poli(metacrilato de metilo) ("PMMA"), poli(metacrilato de etilo) ("PEMA"), do tipo de metacrilato, copolímeros de borrachas de acrílico, derivados de celulose, acetato de polivinilo, acetato de polivinilo-cloreto de polivinilo copolímeros, e poli( $\alpha$ -cianoacrilato). A quantidade adequada de agente espessante é geralmente de cerca de 0,01 a 30%-p, de preferência 5,0 a 25%-p, com base no peso total do adesivo de uma parte.

Também podem ser adicionados um ou mais plastificantes para auxiliar em termos de durabilidade e impacto, calor e resistência à humidade. Os plastificantes representativos incluem ftalatos de alquilo, azelatos, adipatos, sebacatos, citratos, fosfatos, succinatos, benzoatos e trimelitatos. Os plastificantes desejáveis são o ftalato de dibutilo, ftalato de benzilbutilo, ftalato de di-heptilo, ftalato de dibutil-sebacato, triacetato de glicerina, acetiltrietilcitrato e dietilenoglicol, dibenzoato. Também

são benéficas as misturas de dois ou mais plastificantes diferentes. Um ou mais agentes plastificantes estão presentes, preferencialmente, numa quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 25%-p, mais preferencialmente numa quantidade de cerca de 1 a cerca de 15%-p, com base na quantidade total de adesivo de uma só parte.

Os aceleradores que podem ser úteis para o adesivo de uma parte, incluem, por exemplo, calixarenos oxacalixarenos compostos em coroa com silício, ciclodextrinas, e combinações destes. Dos calixarenos e oxacalixarenos, muitos são conhecidos, e estão descritos na literatura de patentes. Ver, por exemplo Patente dos EUA. Nos 4.556.700, 4.622.414, 4.636.539, 4.695.615, 4.718.966, e 4.855.461, as divulgações de cada uma das quais são aqui expressamente incorporados por referência.

Os éteres em coroa são outra classe de aceleradores potencialmente úteis. Uma série de éteres coroa é conhecida. Por exemplo, os exemplos que podem ser usados aqui, quer individualmente ou em combinação, ou em combinação com os calixarenos e oxacalixarenos descritos acima incluem 15-coroa-5, 18-coroa-6, dibenzo-18-coroa-6, benzo-15-coroa-5, dibenzo-24-coroa-8, dibenzo-30-coroa-10, tribenzo-18-coroa-6, dibenzo-asim-22-coroa-6, dibenzo-14-coroa-4, diciclohexil-18-coroa-6, diciclohexil-24-coroa-8, ciclo-hexil-12-coroa-4, 1,2-decalilo-15-coroa-5, 1,2-nafto-15-coroa-5, 3,4,5-naftil-16-coroa-5, 1,2-metil-benzo-18-coroa-6, 1,2-metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-coroa-6, 1,2-t-butil-18-coroa-6, 1,2-vinilbenzo-15-coroa-5, 1,2-vinilbenzo-18-coroa-6, 1,2-t-butil-ciclo-hexil-18-coroa-6, dibenzo-asim-22-coroa-6 e 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxi-20-coroa-7. Ver Patente dos EUA. No. 4.837.260 (Sato), a

divulgação da qual é aqui expressamente incorporada por referência.

Uma outra classe de aceleradores potencialmente úteis são os polietilenoglicóis e/ou compostos etoxilados. Ver, por exemplo Patente dos EUA. Nos 6.294.629 e 6.835.789, cujas revelações de cada uma das quais são aqui expressamente incorporadas por referência.

Podem estar presentes um ou mais aceleradores numa quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 10%-p, e de preferência numa quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5%-p, com base na quantidade total do adesivo de uma parte da presente invenção.

Os materiais de enchimento que podem ser úteis para o adesivo de uma parte da presente invenção incluem, por exemplo, fibra de vidro (grânulos, vidro moído, fragmentos e semelhantes), borrachas, cargas inorgânicas e fibras sintéticas. São as preferidos o carbono preto e enchimentos inorgânicos como sílica e/ou de quartzo. Um ou mais agentes de enchimento estão, de preferência presentes numa quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 25%-p, mais preferencialmente numa quantidade de cerca de 1 a cerca de 15%-p, com base na quantidade total de adesivo de uma parte.

Os endurecedores, perfumes, corantes, pigmentos, promotores de adesão e outros semelhantes podem ser adicionados ao adesivo de uma parte, da invenção, de acordo com as finalidades de uso, em quantidades que não afetem adversamente a estabilidade ou as propriedades da formulação. A utilização desses aditivos está dentro da

perícia dos praticantes na técnica do adesivo de cianoacrilato e não precisam ser detalhados aqui.

Uma formulação típica do adesivo de uma parte da presente invenção compreende ou é constituída por, com base na quantidade total de adesivo de uma parte:

- a) de 55 a 99,5%-p de um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato;
- b) de 0,01 a 0,5%-p de um ou mais bis-silanos;
- c) de 0 a 2%-p de um ou mais monosilanos; e
- d) de 0 a 42,5%-p de um ou mais aditivos.

Uma outra formulação típica do adesivo de uma parte da presente invenção compreende ou é constituída por, com base na quantidade total de adesivo de uma parte:

- a) de 70 a 99%-p de um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato;
- b) de 0,015 a 0,25%-p de um ou mais bis-silanos;
- c) de 0,1 a 1%-p de um ou mais monosilanos; e
- d) de 0,3 a 28,7%-p de um ou mais aditivos.

A presente invenção refere-se também a um método de ligação de substratos, utilizando o adesivo de uma parte da presente invenção. Neste método, o adesivo de uma parte da presente invenção é aplicado a pelo menos um (parcial) dos substratos e a seguir os substratos ficam unidos. Os substratos preferidos utilizados no método da presente invenção são selecionados entre substratos de vidro, substratos de cerâmica, substratos de porcelana, substratos de madeira, substratos de plástico e/ou substratos metálicos.

Num outro aspeto, a presente invenção relaciona-se com a utilização do adesivo de uma parte da presente invenção

como um adesivo instantâneo com resistência à água melhorada.

Noutro aspeto, a presente invenção refere-se à utilização de uma ou mais bis-silanos, da presente invenção para melhorar a resistência à água de uma substância adesiva, que compreendem um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato, tal como definido na presente invenção, de preferência numa quantidade de pelo menos 30%-p, com base na quantidade total de adesivo.

É desejável que um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato estejam presentes numa quantidade de, pelo menos, 40%-p, mais preferivelmente numa quantidade de, pelo menos, 55%-p, e em especial de preferência numa quantidade de pelo menos 75%-p, cada um com base no valor total do adesivo. Mais preferencialmente, o um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato estão presentes numa quantidade entre 55 e 99,5%-p, de preferência numa quantidade de 70 a 99%-p, e mais preferencialmente numa quantidade de 75 a 98%-p, cada com base na quantidade total de adesivo.

É alcançada uma resistência à água particularmente boa através da utilização de um ou mais bis-silanos da presente invenção em combinação com um ou mais monosilanos da presente invenção.

#### EXEMPLOS

Nestes exemplos, foram preparadas uma série de formulações adesivas numa base de percentagem em peso, e foram avaliadas quanto à resistência à lavagem da loiça e/ou à resistência à exposição a condições de humidade.

As seguintes abreviações são usadas nesta seção:

PMMA = polimetilmetacrilato

Ciclos DC = Ciclos da máquina de lavar loiça

HR = humidade relativa

BisTMOE = 1,2-Bis(trimetoxisilil)etano

BisTEOE = 1,2-Bis (triethoxisilil)etano

VTMOS = viniltrimetoxisilano

#### Resistência na máquina de lavar louça

A resistência na lavagem da loiça foi determinada pela ligação de dois espécimes em camadas-laminadas, com uma área de ligação de 322,6 mm<sup>2</sup> e tendo a cura sido de 24 horas a 22 °C. Os conjuntos ligados foram formados mediante a aplicação da formulação do adesivo de teste para um dos substratos e completando o contacto imediatamente. Após o tempo de cura estipulado, as ligações foram então submetidas a ciclos na máquina de lavar louça numa máquina de lavar louça padrão doméstica (tipo Bosch Exxcel, programa Ecowash), utilizando detergente em pastilhas tudo em um de lavar loiça (detergente, abrillantador e sal). As ligações foram examinadas pelo lado de integridade no fim de cada ciclo, o número de lavagens necessárias para romper a ligação foi registado. Os resultados são citados como uma média de pelo menos três ligações. No caso de cerâmica é citada como um ou ambos os lados do conjunto ligado, é usado o lado vidrado da cerâmica branca.

#### Resistência à humidade

A resistência à humidade foi determinada por preparação de ligações em camadas-laminadas, tal como descrito acima, com uma área de ligação de 322,6 mm<sup>2</sup>, fixando e permitindo a cura durante pelo menos 24 horas a 22 °C. As ligações foram então submetidas a envelhecimento a uma temperatura e

humidade elevadas (40 °C/98% HR ou 30 °C/85% de HR). As forças de ligação de tensão de cisalhamento foram medidas de acordo com a norma DIN EN1465 a 22 °C usando um dispositivo de teste de tração Instron e uma velocidade de cruzeta de 2 mm/min. É citado um resultado médio de pelo menos 3 ligações.

**Exemplo 1:** o cianoacrilato de etilo foi espessado usando polimetilmacrilato 10% (PMMA) em pó. Foram adicionados bis-silanos e as formulações resultantes foram verificadas quanto à resistência na máquina de lavar louça e a resistência à humidade a 40 °C/98% HR ao longo de um período de 2 semanas em conjuntos cerâmica-cerâmica ligados.

Tabela 1

Amostra No.	Identidade do Silano e %-p	DC	Resistência à Tração após a exposição à humidade [N/mm <sup>2</sup> ]			
			Inicial	3 dias	7 dias	14 dias
1 <sup>[a]</sup>	Controlo	< 10	3,3	0	0	0
2	+ 0,09%-p BisTMOE	> 40	4,32	1,42	0,98	0,54
3	+ 0,5%-p BisTMOE	> 40	3,22	2,58	1,91	2,23

<sup>[a]</sup> exemplo comparativo

Os conjuntos ligados com as amostras 2 e 3 mostram um aumento significativo na resistência à humidade e na resistência à máquina de lavar louça, quando em comparação com a amostra No 1 (controlo).

**Exemplo 2:** o cianoacrilato de etilo foi espessado para uma viscosidade de 100 mPa.s (como determinado por viscometria de cisalhamento dinâmico), utilizando copolímero cloreto de polivinilo/acetato de vinilo em pó. Também esteve presente um acelerador de éter em coroa a 0,1%-p. Foi então

adicionado um monosilano a esta amostra de controlo (4) sozinho e em combinação com 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BisTEOE).

Tabela 2

Amostra No.	Identidade do Silano e %-p	Ciclos de lavagem de loiça
		Cerâmica-cerâmica
4 <sup>[a]</sup>	Controlo	< 10
5	+ 0,05%-p BisTEOE	> 30
6 <sup>[a]</sup>	+ 0,2%-p VTMOS	> 15
7	+ 0,2%-p VTMOS + 0,05%-p BisTEOE	> 100

<sup>[a]</sup> exemplo comparativo

O exemplo 2 demonstra o efeito sinérgico de uma combinação de monosilanos e bis-silanos em formulações adesivas à base de cianoacrilato. A amostra 5 utiliza bis-silano sozinho e mostra um aumento de mais de três vezes na resistência de cerâmica-cerâmica ao ciclo de máquina de lavar louça, quando comparado com o controlo. A amostra 6 contém apenas um monosilano e, neste caso, os ciclos de máquina de lavar louça aumentaram em cerca de 1,5 vezes em relação ao controlo. No entanto, quando a amostra 7 é estudada, uma combinação dos níveis de silano utilizadas em amostras 5 e 6, o aumento é mais do que dez vezes.

**Exemplo 3:** o cianoacrilato de etilo foi espessado para uma viscosidade de 100 mPa.s (como determinado por viscometria de cisalhamento dinâmico) usando PMMA em pó. Estava presente um acelerador de éter em coroa a 0,1%-p e também foi adicionado BisTEOE a 0,05%-p. Para esta formulação (8), foram adicionados vários monosilanos a 0,5%-p. Foram testados para a resistência da ligação em conjuntos cerâmica-cerâmica na máquina de lavar louça e de resistência à humidade a 30 °C/85% HR em vedante de cerâmica branca. Os resultados de humidade são citados como

a resistência ao cisalhamento de tração ( $N/mm^2$ ) e, entre parênteses, a % da força de ligação inicial restante após o envelhecimento.

Tabela 3

Amostra No.	Identidade do Monosilano e %-p	DC	Resistência à Tração após a exposição à humidade [ $N/mm^2$ ] (% da resistência inicial)			
			Inicial	4 dias	7 dias	14 dias
8	Formulação	> 30	2,90	0,42 (14,5%)	0,00	0,00
9	+ Propiltrimetoxisilano	> 60	2,89	1,62 (56%)	1,2 (41,5%)	1,16 (40,1%)
10	+ (3-trietoxisilil) propil anidrido succínico	> 30	3,21	0,28 (8,7%)	0,43 (13,4%)	0,49 (15,3%)
11	+ VTMOS	> 80	2,87	2,45 (85,4%)	1,12 (39%)	1,68 (58,5%)
12	+ Benzoiloxipropiltrimetox isilane	> 40	3,00	1,4 (46,7%)	0,21 (7%)	0,68 (22,7%)
13	+ (3-acrilonoxipropil) trimetoxisilano	> 200	3,07	2,05 (66,8%)	1,58 (51,5%)	2,51 (81,8%)
14	+ 3- metacriloxipropiltrimeto xisilano	> 20	2,56	0,84 (32,8%)	0,29 (11,3%)	1,33 (52%)

Exemplo 4: o cianoacrilato de etilo foi espessado para uma viscosidade de 100 mPa.s, tal como determinado por viscosidade de cisalhamento dinâmico utilizando um pó de PMMA. Estava presente um acelerador de éter em coroa a 0,1%-p. Para esta formulação de controlo (15), foram adicionados bis-silanos e monosilanos separadamente e em combinação. Cada amostra foi usada para formar conjuntos de cerâmica branca, que foram posteriormente envelhecidos a 30 °C/85% RH durante 7 dias.

Tabela 4

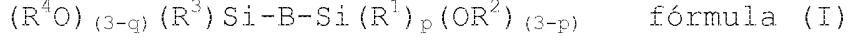
Amostra No.	Identidade do Silano e % -p	Resistência à Tração após a exposição à humidade [ $N/mm^2$ ] (% da resistência inicial)	
		Inicial	7 Dias
15 <sup>[a]</sup>	Controlo	5,68	0,29 (5,1%)
16	+ 0,05%-p BisTEOE	6,29	0,36 (5,7%)
17 <sup>[a]</sup>	+ 0,2%-p (3- glicidiloxipropil) trimetoxisilano	5,86	0,22 (3,8%)
18 <sup>[a]</sup>	+ 0,2%-p (3- triethoxisilil) propil anidrido succínico	6,09	0
19	+ 0,05%-p BisTEOE + 0,2%-p (3- glicidiloxipropil) trimetoxisilano	4,67	1,91 (40,9%)
20	+ 0,05%-p BisTEOE + 0,2%-p (3-triethoxisilil) propil anidrido succínico	3,27	1,77 (54,1%)

<sup>[a]</sup> exemplo comparativo

Neste caso, a combinação de monosilanos e bis-silanos (amostra 19 & 20) melhoraram significativamente a resistência à humidade.

## REIVINDICAÇÕES

1. Adesivo de uma parte, que compreende
  - a) um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato numa quantidade de pelo menos 30%-p, com base na quantidade total do adesivo de uma única parte.;
  - b) um ou mais bis-silanos, e
  - c) opcionalmente um ou mais monosilanos.
2. Adesivo de uma parte de acordo com a reivindicação 1, em que o um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato são selecionados entre 2-cianoacrilato é selecionado entre 2-cianoacrilato de alilo, 2-cianoacrilato de 2-metoxietilo, 2-cianoacrilato de 2-etoxietilo, 2-cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, 2-cianoacrilato de n-propilo, 2-cianoacrilato de isopropilo, 2-cianoacrilato de n-butilo, 2-cianoacrilato de tetrahidrofurilo, 2-cianoacrilato de n-pentilo, 2-cinanoacrilato de neopentilo, 2-cianoacrilato de ciclohexilo, 2-cianoacrilato de 1-octilo, e/ou 2-cianoacrilato de octilo e/ou combinações destes..
3. Adesivo de uma parte de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato estão presentes numa quantidade entre 55 e 99,5%-p, com base na quantidade total de adesivo de uma parte.
4. Adesivo de uma parte de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o um ou mais bis-silanos são representados pela fórmula (I),



em que p é 0 a 3, q é 0 a 3, o símbolo B representa um grupo de ligação bivalente que compreende 1 a 40 átomos de carbono, cada  $R^1$  e cada  $R^3$  é selecionado independentemente entre hidrogénio, halogéneo, alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo

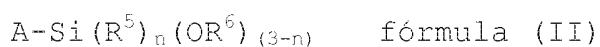
ou acilo e cada  $R^2$  e cada  $R^4$  é selecionado independentemente entre alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo.

5. Adesivo de uma parte de acordo com a reivindicação 4, em que o grupo divalente de ligação B de fórmula (I) é um grupo alquíleno divalente que compreende 1 a 10 átomos de carbono.

6. Adesivo de uma parte de acordo com a reivindicação 4 ou 5, em que p e q de fórmula (I) são cada um 0 e/ou cada  $R^2$  e cada  $R^4$  da fórmula (I) são metilo, etilo, n-propilo ou isopropilo.

7. Adesivo de uma parte de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que o um ou mais bis-silanos são selecionados entre 1,1-bis(trimetoxisilil)-metano, 1,1-bis (trietoxisilil)-metano, 1,1- Bis(propoxisilil)metano, 1,2-bis(trimetoxisilil)etano, 1,2-bis(trietoxisilil)etano, 1,2-bis(propoxisilil)etano, 1,3-bis(trimetoxisilil)-propano, 1,3-Bis(trietoxisilil)-propano, 1,3-bis (propoxisilil)propano, 1,4-bis(trimetoxisilil)-butano, 1,4-bis(trietoxisilil)butano, 1,4-bis(propoxisilil)butano, 1,5-bis(trimetoxisilil)pentano, 1,5-bis (trietoxisilil)pentano, 1,5-bis(propoxisilil)pentano, 1,6-bis(trimetoxisilil)-hexano, 1,6-bis(trietoxisilil)-hexano, 1,6-Bis(propoxisilil)hexano e/ou qualquer combinação destes.

8. Adesivo de uma parte de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que o um ou mais monosilanos são representados pela fórmula (II),



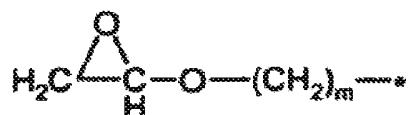
em que n é de 0 a 3, A é um resíduo que compreende 1 a 40, cada  $R^5$  é independentemente selecionado entre hidrogénio, halogéneo, alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo e

cada  $R^6$  é independentemente selecionado entre alquilo, cicloalquilo, alcenilo, arilo ou acilo.

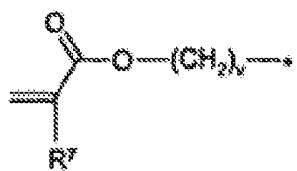
9. Adesivo de uma parte de acordo com a reivindicação 8, em que n de fórmula (II) é de 0 e/ou cada  $R^6$  de fórmula (II) é metilo, etilo, n-propilo ou iso-propilo.

10. Adesivo de uma parte de acordo com a reivindicação 8 ou 9, em que o resíduo A da fórmula (II) compreende pelo menos uma ligação insaturado carbono-carbono e/ou pelo menos um grupo funcional contendo oxigénio.

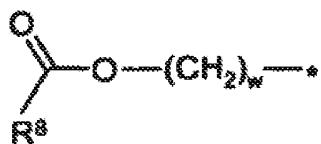
11. Adesivo de uma parte de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, em que o resíduo A da fórmula (II) é selecionado a partir de alquilo, cicloalquilo, aralquilo, alquenilo, aralquenilo, arilo,



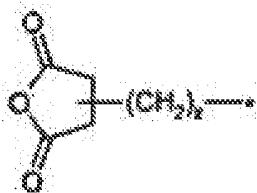
onde m é de 1 a 10;



em que v é 0 a 10, e  $R^7$  é hidrogénio ou alquilo;



em que w é de 0 a 10 e R<sup>8</sup> é alquilo ou arilo;



onde z é de 1 a 10.

12. Adesivo de uma só fase de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que o um ou mais monosilanos são selecionados entre viniltrimetoxisilano, viniltetrioxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, propiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, dimetildiacetoxisilano, propitriacetoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, (met)acriloximetiltrimetoxisilano, (met)acriloxietiltrimetoxisilano, (met)acriloxipropiltrimetoxisilano, (met)acriloximetiltrietoxisilano, (met)acriloxietiltrietoxisilano, (met)acriloxipropiltrietoxisilano, (met)acriloxiciclohexiltrimetoxisilano, (met)acriloxiciclohexiltrietoxisilano, anidrido propilsuccinico, propilsuccinico, benzoiloxietiltrimetoxisilano, benzoiloxipropiltrimetoxisilano, benzoiloxietiltrietoxisilano, benzoiloxipropiltrietoxisilano, stiriletiltrimetoxisilano, stiriletiltrietoxisilano,

stirilpropiltrimetoxisilano, stirilpropiltetoxisilano e/ou qualquer combinação destes.

13. Adesivo de uma parte de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o um ou mais bis-silanos estão presentes numa quantidade de 0,01 a 0,5%-p e/ou os um ou mais monosilanos estão presentes numa quantidade 0,05 a 2%-p, cada um com base na quantidade total de adesivo de uma parte.

14. Produto curado do adesivo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13.

15. Método de ligação de substratos, que compreende os passos de aplicação de uma composição de adesivo de uma parte de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13 em, pelo menos, um dos substratos e a colocação dos substratos em contacto.

16. Método de acordo com a reivindicação 15, em que pelo menos um dos substratos é selecionado entre substratos de vidro, substratos de cerâmica, substratos de porcelana, substratos de madeira, substratos de plástico e/ou substratos metálicos.

17. Utilização de um adesivo de uma parte de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13 como um adesivo instantâneo com resistência à água melhorada.

18. Utilização de um ou mais bis-silanos tal como definido em qualquer das reivindicações precedentes, opcionalmente em combinação com um ou mais monosilanos, tal como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, para melhorar a resistência à água de uma substância adesiva, que compreende um ou mais ésteres de 2-cianoacrilato.