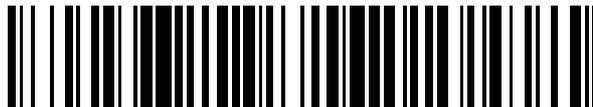


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 149**

51 Int. Cl.:
C09J 133/08 (2006.01)
C09J 133/10 (2006.01)
C09J 143/04 (2006.01)
C08F 220/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06754945 .1**
96 Fecha de presentación: **02.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1879974**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **USO DE POLÍMEROS QUE CONTIENEN SILICIO COMO ADHESIVOS PARA LA CONSTRUCCIÓN.**

30 Prioridad:
03.05.2005 DE 102005021017

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
CENTNER, Alexander;
ARISANDY, Christofer;
FLICK, Dieter;
RUCKPAUL, Markus y
SEIBERT, Horst

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 369 149 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

Uso de polímeros que contienen silicio como adhesivos para la construcción.

5 La presente invención se refiere a adhesivos que contienen al menos un copolímero que contiene silicio de (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀ y al menos un anhídrido de ácido etilénicamente insaturado o un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido, o mezclas de los mismos o al menos de un monómero copolimerizable por radicales que contiene un grupo isocianato.

Además la presente invención se refiere a la preparación de este adhesivo así como a su uso como adhesivo para la construcción, en particular como adhesivo para entarimado o pegamento de montaje.

10 Los adhesivos para entarimado sirven para pegar el entarimado con la base, estando compuesto el entarimado por madera o madera y materiales derivados de la madera. Para pegar el entarimado se utilizan esencialmente tres tipos de adhesivo:

- adhesivos en dispersión
- adhesivos con disolvente
- adhesivos de resina de reacción

15 La norma DIN281 "Adhesivos para entarimado" describe requisitos y criterios de prueba para adhesivos en dispersión y adhesivos con disolvente.

20 Los adhesivos en dispersión están compuestos por aglutinantes orgánicos dispersados en agua, cargas inorgánicas y aditivos necesarios. Los adhesivos en dispersión se endurecen mediante difusión y evaporación del agua. El agua de estos adhesivos hace que se hinchen los elementos/piezas de madera del entarimado. Es desventajosa una sensibilidad frente a interferencias mecánicas en la fase de endurecimiento.

25 Los adhesivos con disolvente están compuestos por aglutinantes orgánicos disueltos, disolventes volátiles, cargas inorgánicas y aditivos. Se endurecen mediante difusión y evaporación del disolvente. Los disolventes, al igual que el agua de los adhesivos en dispersión, hacen que se hinchen las piezas del entarimado. Por el reglamento de sustancias peligrosas y la norma TRGS 610 (BarbBl. Heft 5/1998), por motivos de seguridad laboral, está limitado el uso de aditivos con un alto contenido en disolventes.

Los adhesivos de resina de reacción están compuestos por aglutinantes orgánicos que pueden reaccionar químicamente, cargas inorgánicas así como aditivos y por lo general están libres de agua y en su mayor parte de disolvente.

30 Ha de diferenciarse entre sistemas monocomponentes (1K) y sistemas bicomponentes (2K). Los sistemas 2K se endurecen mediante reacción química de los componentes mezclados con solidificación continua. Los sistemas 1K se endurecen por regla general mediante reacción química del aglutinante con la humedad del entorno. Los adhesivos de resina de reacción no incluyen normalmente ningún componente que actúe de forma que se hinchen las piezas del entarimado.

35 Los pegamentos de montaje, denominados también adhesivos de construcción, son composiciones que, debido a sus propiedades son adecuados para diversos tipos de montaje, sobre todo en la industria de la construcción. Aunque los adhesivos de montaje también se utilizan cada vez más para pegar elementos de construcción tales como por ejemplo en la construcción de vehículos, aviones, vagones, contenedores y barcas, en la producción de muebles o en la técnica de climatización y de ventilación. Muestran una adherencia inicial muy elevada con finalmente una buena capacidad de carga del pegado de madera, metal, cerámica, PVC y otros plásticos en la zona interna y externa, pero también capacidades especiales en relación con la superación de intersticios, espectro de adherencia y flexibilidad.

40 Una aplicación de los pegamentos de montaje es la fijación rápida y duradera de objetos a techos, paredes y suelos. Con frecuencia los adhesivos de montaje se utilizan también para trabajo de reparación, así como para la fijación en la colocación de suelos de moqueta, PVC, poliolefina, caucho, corcho o linóleo tanto en el suelo como en la zona de la pared. Por regla general los adhesivos de montaje pueden utilizarse también como pasta para juntas debido a sus propiedades favorables. En el caso de los pegamentos de montaje se trata de alcanzar, por un lado tenacidad y estabilidad y por otro lado propiedades de fluidez favorables. Además la sustancia adhesiva debe poder superar irregularidades de material (superación de intersticios), garantizar un tiempo abierto suficiente y obtener elevadas resistencias al corte.

En el caso de los pegamentos de montaje se diferencia entre cuatro clases de sistemas:

- a) sistemas que contienen disolvente
- b) sistemas reactivos (adhesivos de resina de reacción)
- c) adhesivos termofusibles (*Hotmelts*)
- 5 d) sistemas de base acuosa (adhesivos en dispersión)

10 El uso de adhesivos de montaje con un alto contenido en disolventes ha de evitarse en la medida de lo posible para la mejor seguridad laboral posible. Los pegamentos que contienen disolvente son además especialmente impopulares para pegar grandes superficies en interiores, dado que con frecuencia se producen molestias por malos olores por los vapores de disolvente que se liberan. La ventaja con el uso de sistemas que contienen disolventes consiste en que el disolvente presente puede escapar rápidamente de la sustancia adhesiva y así puede conseguirse de manera relativamente rápida una adherencia elevada para trabajos de montaje.

Los adhesivos termofusibles necesitan para el procesamiento o bien condiciones/aparatos especiales o bien necesitan un tiempo relativamente largo, para desarrollar propiedades de adherencia suficientes para trabajos de montaje.

15 Los sistemas con base acuosa tienen la desventaja de que sólo desprenden el agua presente lentamente. El proceso de endurecimiento de la sustancia adhesiva es por tanto relativamente lento. La gran ventaja de los sistemas con base acuosa consiste en que no aparece ninguna molestia por malos olores o/y riesgos para la salud por liberación de disolventes.

20 Los sistemas reactivos, como el de la invención tienen la ventaja de que se trata de sistemas libres de disolvente y de agua y así por ejemplo con el uso como adhesivo de montaje no tiene lugar ninguna contracción pronunciada.

El documento EP 387 587 describe la preparación de los polímeros mencionados anteriormente y su uso como pastas para juntas.

El documento EP 122 457 da a conocer poliácridatos silanoizados así como su uso como pastas para juntas o autoadhesivos.

25 El documento EP 199 445 describe poliácridatos silanoizados y su uso por ejemplo en pastas para juntas.

El documento WO 02/9249 da a conocer asimismo copolímeros silanoizados así como su uso como pastas para juntas.

El documento WO 95/17443 describe asimismo copolímeros de acrilato silanoizados y su uso en pastas para juntas.

30 Ninguno de los documentos del estado de la técnica da a conocer sin embargo el uso de polímeros que contienen silicio para adhesivos para la construcción, en particular para pegamentos para entarimado o pegamentos de montaje.

El objetivo de la presente invención era el desarrollo de un adhesivo, que se caracteriza por una formación rápida de la resistencia así como buenas resistencias al corte.

El objetivo se solucionó según la invención mediante un adhesivo que contiene

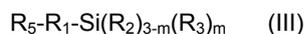
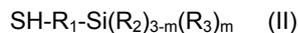
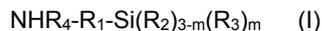
35 (A) una resina de poliácridato que contiene al menos un copolímero que contiene silicio de

a) del 80-99,9% en peso de (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀ (monómeros A) y

40 b) del 0,1-20% en peso de al menos un anhídrido de ácido etilénicamente insaturado o de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido (monómeros B) o del 0,1-10% en peso de al menos un monómero copolimerizable por radicales que contiene al menos un grupo isocianato (monómero C)

c) del 0 al 30% en peso de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables por radicales (monómeros D) y

d) al menos un silano de fórmula general I, II o III



5 en las que

m significa el número 0, 1 ó 2,

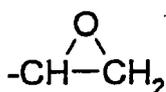
R₁ significa una cadena de hidrocarburo con hasta 10 átomos de C, que puede estar interrumpida por oxígeno o nitrógeno

R₂ significa grupos hidrolizables iguales o diferentes y

10 R₃ significa grupos alquilo C₁-C₅ iguales o diferentes

R₄ significa un resto hidrógeno o una cadena de hidrocarburo con hasta 10 átomos de C, que puede contener oxígeno o nitrógeno y

R₅ significa un resto epóxido



15 o un R₅ significa un resto epóxido o un resto 3,4-epoxiciclohexilo, preparándose un polímero de partida a partir de los monómeros A) a D) según los procedimientos en sí conocidos de polimerización en disolución y se añaden los silanos d) en esta disolución o masa fundida,

(B) cargas

(C) adyuvantes habituales adicionales

20 (D) así como del 0-60% en peso de plastificantes, caracterizado porque el contenido de la resina de poliacrilato A) asciende a del 30-70% en peso.

25 Un objeto adicional de la invención es la preparación de los adhesivos según la invención así como su uso en adhesivos para la construcción, en particular adhesivos para entarimado o adhesivos de montaje. Además los adhesivos dados a conocer pueden usarse como adhesivo/impregnación de espuma, adhesivo de lámina, masa plástica y como aglutinante para recubrimientos, adhesivos para baldosas y para aislamiento a ruido de impactos.

Los copolímeros usados según la invención se caracterizan por una formación rápida de la resistencia sin la presencia obligatoria de un catalizador. Además, en el caso del uso de silanos con R₂ o R₃ = etoxilo puede evitarse un desprendimiento de metanol.

30 Como monómeros A se polimerizan de manera ventajosa ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, que se derivan de alcoholes que contienen desde 1 hasta 10 átomos de C tales como metanol, etanol, iso-propanol, n- e iso-butanol, n-pentanol, n-hexanol así como 2-etilhexanol, debiendo mencionarse por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de laurilo y acrilato de 2-etilhexilo, preferiblemente acrilato de butilo y acrilato de etilhexilo. Los monómeros pueden utilizarse individualmente o en mezclas.

Los monómeros A se utilizan en cantidades del 80-99,9% en peso.

35 Los monómeros D son monómeros auxiliares que pueden usarse para ajustar una dureza determinada de los polímeros. Como monómeros D pueden utilizarse por ejemplo acrilato- o metacrilonitrilo, acrilamida, ésteres de vinilo de ácidos n-alcanoicos C₂-C₁₂ tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo así como monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno, viniltolueno, cloroestireno o terc-butilestireno, prefiriéndose acrilato- y metacrilonitrilo así

como estireno. Además pueden usarse ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico.

Los monómeros D se utilizan en cantidades de desde el 0 hasta el 30% en peso.

- 5 De manera ventajosa, las partes en peso de los monómeros A, D se seleccionan con ayuda de la ecuación de Fox de modo que un polímero construido sólo a partir de estos monómeros presentaría una temperatura de transición vítrea de desde -70 hasta +15, preferiblemente desde -50 hasta -10°C. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. [Ser. II], 1, 123 [1956]) para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos se aplica con una buena aproximación

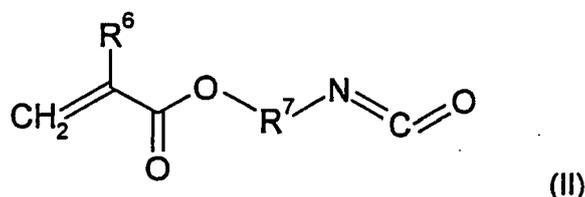
$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n$$

- 10 en la que x^1, x^2, \dots, x^n significan las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros construidos en cada caso sólo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., o n en grados Kelvin.

- 15 Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolímeros de los monómeros A y D se conocen y se exponen por ejemplo en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 1ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1966 y 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975.

- 20 Como monómeros B, que se prefieren respecto a los monómeros C, se utilizan de manera ventajosa anhídridos cíclicos de ácidos dibásicos, tales como anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico o anhídrido del ácido citracónico, de manera especialmente preferible se utiliza anhídrido del ácido maleico. Los monómeros B se utilizan en cantidades de desde el 0,1-20% en peso, preferiblemente del 0,5-15% en peso, de manera especialmente preferible de desde el 1-10% en peso.

Como monómeros C se tienen en cuenta por ejemplo acrilatos y metacrilatos de ω -isocianatoalquilo de fórmula general II



en la que las variables tienen el siguiente significado:

- 25 R^6 hidrógeno o metilo

R^7 cadena de hidrocarburo con hasta 12 átomos de C, que puede estar interrumpida una o varias veces por oxígeno,

- 30 que se describen, entre otros, en el documento DE-A 35 23 692. Monómeros C posibles adicionales son isocianatos de N-(1-alqueno) con de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alqueno, así como el isocianato de 1-(4-isoprenil-fenil)-1-metil-etilo y el aducto de bis-[isocianato]carbodiimida y ácido acrílico. Los dos últimos monómeros se describen, entre otros, en "Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)", E20, págs. 1573 a 1575 Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987). Monómeros C preferidos son el isocianato de vinilo, el éster (2-isocianato-etílico) del ácido 2-metil-acrílico, el éster (5-isocianato-3-oxa-pentílico) del ácido 2-metil-acrílico así como el éster (1,2-dimetil-3-isocianato-propílico) del ácido acrílico.

- 35 Halógenos, los grupos amino o grupos alquilo, alquiltio, alquilamino o dialquilamino que portan pocos átomos de C pertenecen a los grupos R_2 hidrolizables preferidos. Por grupos alquilo se entienden restos alquilo que contienen de 1 a 5 átomos de C, por ejemplo el resto metilo, etilo, propilo, n-butilo, i-butilo o pentilo.

Una cadena de hidrocarburo con hasta 12 átomos de C, que puede estar interrumpida una o varias veces por oxígeno, puede significar una cadena de etilo, propilo, butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo o undecilo.

Una cadena de hidrocarburo con hasta 10 átomos de C, que puede contener nitrógeno u oxígeno, para R₄ puede significar un resto metilo, etilo, propilo o n- o t-butilo; para R₄ puede significar también un resto aminoalquilo, un resto de éster dialquílico de ácido maleico, un resto ciclohexilo o resto fenilo y para R₁ significan un propilo, 2,2-dimetilbutilo así como para el grupo de los α -silanos un resto CH₂.

- 5 Silanos I utilizados preferiblemente son 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil-3-aminopropil)-trimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 1-butanamin-4-(dimetoximetilsilil)-2,2-dimetilo, (N-ciclohexil-aminometil)triethoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)metildietoxisilano, (N-fenilaminoetil)trimetoxisilano, (N-fenilaminometil)metildimetoxisilano, γ -ureidopropiltrialcoxisilano.
- 10 Mercaptosilanos de fórmula general II son por ejemplo 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano. Entre los epoxisilanos de fórmula general III se entienden por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano o beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano.
- 15 El contenido de los polímeros según la invención en silanos I, II o III depende del contenido en monómeros B o C. Así el contenido en silanos se eleva a una cantidad tal que el cociente Q, formado por el número de moles de los silanos incorporados como numerador y el número de moles de los monómeros B incorporados o los grupos isocianato incorporados en forma de monómeros C como denominador, asciende a de 0,1 a 1, preferiblemente de 0,5 a 1, de manera especialmente preferible de 0,8 a 1.
- 20 Los polímeros según la invención son adecuados de forma excelente como base para adhesivos, en particular para adhesivos para la construcción tales como adhesivos para entarimado y pegamento de montaje.
- 25 La preparación de los polímeros según la invención tienen lugar convenientemente de modo que se prepara un polímero de partida a partir de los monómeros A a D según el procedimiento en sí conocido de polimerización en disolución por radicales y en cuya disolución o masa fundida se añaden los silanos I habitualmente en el plazo de pocos minutos, siendo la temperatura de menor importancia y pudiendo ascender a de 25 a 120°. Como disolvente para la polimerización en disolución por radicales se usan por regla general éteres tales como tetrahidrofurano o dioxano, ésteres tales como acetato de etilo o acetato de n-butilo, cetonas tales como acetona y ciclohexanona, metiletilcetona (MEK), amidas de ácidos N,N-dialquilcarboxílicos tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o N-metil-2-pirrolidona, compuestos aromáticos tales como tolueno y xileno, hidrocarburos alifáticos tales como isooctano, hidrocarburos clorados tales como cloruro de terc-butilo o plastificantes tales como ftalato de di-n-butilo.
- 30 Como iniciador de radicales se tienen en cuenta en particular azocompuestos orgánicos o peróxidos orgánicos tales como azo-bis-(isobutironitrilo), peróxido de dibenzoilo, perpivalato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, perneodecanoato de t-butilo, perisononanoato de t-butilo, perpivalato de t-amilo así como perbenzoato de t-butilo.
- 35 Como adyuvantes adicionales pueden añadirse trampas de agua, catalizadores o sustancias de transferencia de cadena tales como mercaptanos alifáticos, aromáticos o alicíclicos, por ejemplo n-butilmercaptano o n-laurilmercaptano, t-dodecilmercaptano o ésteres alquílicos de ácido tioglicólico tales como éster etílico de ácido tioglicólico o terpinolenos. Reguladores del peso molecular especialmente preferidos son t-dodecilmercaptano, terpinoleno o mercaptoalcoxisilanos.
- 40 La temperatura de polimerización asciende de manera ventajosa a de 70 a 160°C. Habitualmente la polimerización se realiza en forma de un procedimiento de alimentación, en el que se proporciona una parte de la mezcla madre de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización, y a continuación, manteniendo la temperatura de polimerización, se alimenta de manera continua el resto de la mezcla madre de polimerización en entradas separadas, de las que una contiene los monómeros. El procedimiento de alimentación se prolonga por regla general por un periodo de tiempo de desde 2 hasta 24 h. Por último y habitualmente se polimeriza posteriormente aún de 1 a 45 2 h. Convenientemente se trabaja en un medio de polimerización "libre de agua", es decir, con un contenido en agua inferior a 100 ppm. De manera ventajosa la polimerización en disolución de los componentes de reacción en sí libres de agua se realiza en presencia de pequeñas cantidades de desecantes tales como tetraalcoxisilanos, por ejemplo tetrametoxisilano, o ésteres trialquílicos del ácido ortofórmico, por ejemplo ortoformiato de trietilo, opcionalmente con la adición de un ácido de Lewis. Según sea necesario puede separarse el disolvente parcial o completamente de las 50 disoluciones así obtenibles de los polímeros de partida, por ejemplo mediante destilación a vacío.
- 55 El valor K de los polímeros de partida que aparecen en este caso en tetrahidrofurano (THF) asciende preferiblemente a de 1 a 100, de manera especialmente preferible a de 1 a 30, de manera particularmente preferible de 5 a 20. El valor K es un número de viscosidad relativo que se determina en analogía a la norma DIN 53726 a 25°C. Contiene la velocidad de flujo de una mezcla de 0,01 g de polímero por mol de THF, con respecto a la velocidad de flujo de THF puro y caracteriza el grado de polimerización medio del polímero.

Añadiendo los silanos I, II o III en masas fundidas o disoluciones de los polímeros de partida pueden obtenerse los polímeros según la invención en sustancia o en disolución, teniendo lugar la reacción con los silanos I o II en general ya a temperatura ambiente, mientras que en la reacción de los silanos III son necesarias temperaturas superiores a 100°C.

5 En la preparación de los adhesivos según la invención pueden añadirse como adyuvantes, entre otros, plastificantes externos, cargas inertes, cargas modificadoras de superficie, distribuidores de pigmentos, aditivos de reología, agentes tixotrópicos, espesantes, agentes adherentes, trampas de agua, colorantes, disolventes, aditivos ignífugantes, agentes para aumentar la resistencia al envejecimiento o sustancias activas, que aceleran el endurecimiento mediante la influencia de la humedad del aire.

10 Las cantidades de aditivos son conocidas para el experto y se seleccionan en función de las propiedades deseadas del adhesivo y se añaden convenientemente en las disoluciones o masas fundidas de los polímeros según la invención o directamente en los polímeros. Con respecto al peso total de la preparación, el porcentaje de los polímeros que contienen silicio según la invención asciende a del 30 al 70% en peso.

15 Cargas o pigmentos adecuados se exponen por ejemplo en "Pigment- und Füllstoff-Tabellen", Lückert, (2002) Vincentz Verlag.

20 Como cargas inertes se tienen en cuenta en particular silicatos de aluminio, cuarzo, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, que pueden estar hidrofobizados, espato ligero y espato pesado, talco, dolomita, carbonato de calcio así como pigmentos que confieren color tales como blanco de titanio, blanco de plomo, amarillo de cromo, minio, cromato de zinc o negro de carbón así como silicato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio y silicato de magnesio. Algunas de las cargas tienen de manera ventajosa un efecto de refuerzo adicional mediante el cual puede aumentarse por ejemplo la cohesión de los adhesivos.

25 Como partículas de carga inorgánicas adicionales son adecuadas por ejemplo partículas de carga de andalucita, silimanita, cianita, mullita, pirofilita, omogolita o alofana. Además son adecuados compuestos a base de aluminatos de sodio, silicatos, tales como por ejemplo silicatos de aluminio, silicatos de calcio o ácidos de silicio (por ejemplo Aerosil®). Asimismo son adecuados minerales tales como tierra silíceas, sulfato de calcio (selenita), que no proceda de instalaciones de desulfuración de humos en forma de anhídrita, semihidrato o dihidrato, polvo de cuarzo, gel de sílice, sulfato de bario precipitado o natural, dióxido de titanio, zeolitas, leucita, feldespatos potásicos, biotita, el grupo de los zoro-, ciclo-, ino-, filo- y tectosilicatos, el grupo de los sulfatos poco solubles, tales como selenita, anhídrita o espato pesado, así como minerales de calcio, tales como calcita.

30 Los materiales inorgánicos mencionados pueden utilizarse individualmente pero también en mezcla. Materiales adecuados adicionales son caolín precipitado o natural, talco, hidróxido de magnesio o de aluminio (para ajustar la clase de inflamabilidad), grafito hinchado, silicatos estratificados, óxido de zinc así como sales de zirconio. Por medio de la adición de cargas ligeras, microsferas huecas de cerámica, esferas huecas de vidrio, esferas de vidrio esponjoso, poliestireno expandido o no expandido u otras cargas ligeras, tal como se preparan por ejemplo por la empresa Omega-Minerals, puede influirse en parámetros tales como la estabilidad dimensional y la densidad.

35 Las partículas de carga presentan un valor x50 para la distribución del tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 a 120 µm, por ejemplo de aproximadamente 3 a 60 o de aproximadamente 60 a 90 µm, medido con Sympatec® Helos H 0720 en isopropanol.

40 Asimismo para la utilización son adecuadas partículas de cargas orgánicas. A éstas pertenecen en particular harinas de plásticos finamente molidas, tal como pueden producirse en el reciclado de plásticos y harinas de plásticos, tal como pueden obtenerse a partir de la molienda fina de polímeros elastoméricos o duroplásticos altamente reticulados. Un ejemplo de ello es harina de caucho, tal como se genera por ejemplo mediante la molienda fina de neumáticos. Partículas de carga adicionales son fibras de plástico, modificadores de la resistencia a los choques, fibras de celulosa, fibras de vidrio (por ejemplo las marcas de Wollastonit®)

45 Los pigmentos sirven para teñir el adhesivo o adhesivo de montaje. Se prefieren pigmentos orgánicos y óxidos de hierro. Ejemplos son los tipos de Luconyl® de la empresa BASF. Los pigmentos se utilizan en cantidades de desde el 0 hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,5 al 2% en peso.

50 Como plastificante se tienen en cuenta generalmente todos los tipos que son compatibles con el polímero, por ejemplo adipatos, ftalatos, sebacatos, ésteres de ácidos fosfóricos, dicarboxilatos, citratos, hidrocarburos clorados o no clorados, plastificantes o resinas blandas.

Como plastificante se utilizan por ejemplo en una cantidad de desde el 0 hasta el 60% en peso propilenglicolalquilfenil éter, etilenglicolfenil éter, poliisobutileno, éster del ácido ftálico y/o éster del ácido sulfónico,

5 bencenosulfonamida, masas fundidas de resina (con resinas naturales y sintéticas) con pluriolos o plastificantes, ésteres de fosfato, sebacato de di-2-etilhexilo (DOS) y hexilazelato de di-2-etilo (DOZ), sebacato de diisododecilo (DIDS), trimelitato de tris-2-etilhexilo (trimellitato de trioctilo - TOTM), L79TM (un éster de alcoholes C₇ y C₉ semilineales mixtos) y L810TM, un éster de alcoholes lineales C₈ y C₁₀ mixtos, o aceite de semilla de soja epoxidado (ESBO) así como aceite de linaza epoxidado (ELO). Preferiblemente, sin embargo, se renuncia al uso de plastificantes.

Además pueden utilizarse alcoholes grasos o sus derivados, en particular triglicéridos de ácidos grasos superiores y preferiblemente grasas y aceites naturales.

10 Como plastificante adicional pueden utilizarse ftalatos (tipos Palatinol), adipatos (tipos Plastomoll[®]), dicarboxilatos (por ejemplo Hexamoll[®] DINCH), citratos o resinas blandas (por ejemplo acResin[®] DS 3500, Acronal[®] 4 F).

15 A los adyuvantes adicionales pertenecen por ejemplo disolventes para influir en el tiempo abierto y las propiedades mecánicas, por ejemplo butilglicol. Como colas pueden utilizarse resinas a base de colofonias o de hidrocarburos. Adyuvantes adicionales pueden ser agentes de reticulación, agentes adherentes, distribuidores de pigmentos, agentes antideposición, estabilizadores. Como agentes adherentes pueden usarse por ejemplo silanos tales como viniltimetoxisilano, glicidoxipropiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, bis(trialcoxisililpropil)amina.

La adherencia en determinados sustratos puede mejorarse adicionalmente mediante el uso de capas de imprimación.

20 Adyuvantes habituales adicionales son aditivos de reología. Una visión general se encuentra en "Lackrohstoff-Tabellen", Karsten, 10ª Edición, Vincentz Verlag, página 856 y siguientes. A ellos pertenecen espesantes o agentes tixotrópicos inorgánicos y orgánicos tales como por ejemplo pero no de forma concluyente caolines, silicatos estratificados tales como esmectitas, bentonitas, hectoritas (por ejemplo Bentone[®] 27, empresa Elementis), resinas alquídicas modificadas (Borchi[®] Set 134, empresa Borchers), ureas modificadas (Byk[®] 410, Byk Chemie), ceras de poliamida (Crayvallac[®] SLX, Crayvallac[®] Super, empresa Cray Valley, Disparlon[®] 6100, C.H. Erbslöh), derivados de aceites vegetales (Polytix[®] R100, empresa CF), derivados de aceite de ricino modificados (Thixatrol[®] ST, empresa Elementis, Flowtone[®] ST, empresa Cray Valley), amidas de ácido graso (Lutovix[®] HP, Lehmann & Voss) así como cargas de fibras (por ejemplo fibras de polietileno tales como Stewathix[®] 100/200/500/600, empresa STW). Además se tienen en cuenta ácidos silícicos precipitados o pirógenos, que pueden estar hidrofobizados, como aditivos de reología (por ejemplo Aerosil[®] 300, empresa Degussa o tipos hidrofobizados por ejemplo Aerosil[®] R 106, empresa Degussa). Como agente espesante pueden utilizarse además celulosas (etilcelulosa, empresa Herkules) y sus derivados así como agentes espesantes naturales, tales como por ejemplo bentonita, alginatos o almidón.

Los polímeros y formulaciones según la invención se caracterizan por un endurecimiento que progresa rápidamente ya a temperatura ambiente bajo la influencia de la humedad del aire, que según sea necesario puede acelerarse adicionalmente mediante la adición de catalizadores correspondientes.

35 Catalizadores adecuados se exponen en "Lackrohstoff-Tabellen", Karsten, 10ª Edición, Vincentz Verlag, página 797 y siguientes.

40 Como catalizadores pueden usarse por ejemplo: ácidos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico así como sus mono- y diésteres, sales de ácidos orgánicos por ejemplo naftenato de estaño, octoato de estaño, butirato de estaño, estearato de hierro, titanato de tetra-n-butilo, di-n-dodecanato de di-n-butil-estaño o di-acetato de di-n-butil-estaño, dilaurato de di-n-butil-estaño o aminas orgánicas tales como isoforonas, imidazoles etc. Catalizadores de condensación preferidos son sales de organoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño o compuestos orgánicos de bismuto. Las preparaciones según la invención pueden contener el 0-5% en peso, preferiblemente del 0-2% en peso, de manera especialmente preferible del 0-1 % de estas sustancias activas.

45 Los adhesivos pueden prepararse en forma de un sistema monocomponente, en el que se mezclan todos los constituyentes y a continuación se colocan en un recipiente hermetizado. Sin embargo también pueden usarse en forma de un sistema bicomponente, en el que el polímero de partida y los adyuvantes se mezclan para dar un componente, en el que antes de la aplicación se añaden los silanos I como segundo componente. En el caso de un sistema monocomponente debe prestarse especial atención a la eliminación del agua, porque sino tiene lugar un endurecimiento prematuro de los adhesivos. En el caso de un sistema bicomponente, es menos crítica la presencia de pequeños rastros de agua en el polímero de partida o en los adyuvantes, lo que facilita tanto el procesamiento de los componentes de partida como el almacenamiento del adhesivo.

Los siguientes ejemplos explicarán detalladamente la invención, aunque sin limitarla a los mismos.

Ejemplos B1 a B16 así como B18

Los ejemplos B1-B6, B8-B12, B14 son ejemplos de referencia (no según la invención, el ejemplo B17 es un ejemplo de comparación. Distintos polímeros que contienen silicio, que se construyen principalmente a partir de ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico son

5 B1

Se calentó una disolución de 300 g de tolueno, 1 g de ortoformiato de trietilo y 50 g (510 mmoles) de anhídrido de ácido maleico hasta la temperatura de polimerización de 110°C y a continuación, manteniendo la temperatura de polimerización durante 2,5 h, se mezcló con 550 g de acrilato de n-butilo y en paralelo a ello durante 3,5 h con una disolución de 2 g de azo-bis-(isobutironitrilo) en 100 g de tolueno. Después se polimerizó posteriormente otras 2 h a 110°C. El valor K (en THF) del polímero de partida obtenido en disolución ascendió a 32. En la disolución obtenida del polímero de partida se añadieron a temperatura ambiente en el plazo de 5 min. 12 g (67 mmoles) de 3-aminopropil-trimetoxisilano. Del líquido obtenido se aplicó una muestra con un grosor de capa de 2 mm sobre una placa de vidrio y se expuso a condiciones climáticas normales (23°C, 50% de HR). Tras 24 h la película formada ya no mostraba comportamiento de fluidez.

15 B2

Como B1, sólo que en lugar de 50 g de anhídrido de ácido maleico se polimerizaron 12 g (60 mmoles) de éster (5-isocianato-3-oxa-pentílico) del ácido 2-metil-acrílico. El valor K (en THF) de los polímeros de partida ascendió a 36,5. Tras 70 h la película formada ya no mostraba ningún comportamiento de fluidez.

B3

20 Se calentó una disolución de 300 g de tolueno y 2 g de ortoformiato de trietilo hasta la temperatura de polimerización de 80°C y a continuación en el plazo de 3 h se mezcló con una mezcla de monómeros de 500 g de acrilato de n-butilo, 90 g de acrilonitrilo y 10 g (65 mmoles) de éster (2-isocianato-etílico) del ácido 2-metil-acrílico y en paralelo a ello durante 3,5 h con una disolución de 2 g de azo-bis-(isobutironitrilo) en 100 g de tolueno. Después se polimerizó posteriormente otras 1,5 h a 110°C y a continuación se separan por destilación 150 g de disolvente a vacío. 25 Entonces, a temperatura ambiente en la disolución que contiene un polímero de partida con un valor K (en THF) de 42,0, se añaden 11,6 g (65 mmoles) de 3-aminopropil-trimetoxisilano y se aplica una muestra de la preparación obtenida con un grosor de capa de 2 mm sobre una placa de vidrio y se expone durante 3 semanas a condiciones climáticas normales. Se obtuvo una película elástica transparente con una resistencia a la rotura por tracción de 0,37 N/mm² y un alargamiento de rotura (ambos según la norma DIN 53 504 a una velocidad de avance de 100 mm/min. 30 y con el uso de la probeta S3A) del 677 %.

B4

35 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 80°C, la composición de la mezcla de monómeros era de 540 g de acrilato de etilo, 50 g de acrilonitrilo y 10 g (65 mmoles) de éster (2-isocianato-etílico) del ácido 2-metilacrílico, la alimentación de la mezcla de monómeros tuvo lugar en el plazo de 1 h 45 min., la disolución de iniciador contenía 3 g de azo-bis-(isobutironitrilo) y se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 2 h 30 min., la polimerización posterior tuvo lugar a 90°C, la cantidad de disolvente separada por destilación ascendió a 100 g, el valor K del polímero de partida (en THF) era de 45,9 g, como silano I se añadieron 14,3 g (65 mmoles) de 3-aminopropil-trietoxisilano, la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 1,3 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 146%.

40 B5

45 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 105°C, la composición de la mezcla de monómeros era 490 g de acrilato de etilo, 100 g de metacrilato de n-butilo y 12 g (77 mmoles) de éster (2-isocianato-etílico) del ácido 2-metilacrílico, la alimentación de la mezcla de monómeros tuvo lugar en el plazo de 2 h, la disolución de iniciador contenía 3 g de azo-bis-(isobutironitrilo) y se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 2 h 15 min., la polimerización posterior duró 2 h, la cantidad de disolvente separada por destilación ascendió a 100 g. El valor K del polímero de partida (en THF) era de 36,4 g, como silano I se añadieron 14,3 g (64 mmoles) de N-(2-aminoetil)-3-amino-propil)-trimetoxisilano, la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 0,36 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 345%.

B6

50 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 100°C, la composición

de la mezcla de monómeros era 500 g de acrilato de n-butilo, 90 g de acrilato de etilo y 15 g (75 mmoles) de éster (5-isocianato-3-oxa-pentílico) del ácido 2-metil-acrílico, la mezcla de monómeros contenía adicionalmente 2 g de éster etílico de ácido tioglicólico, la alimentación de la mezcla de monómeros tuvo lugar en el plazo de 2,5 h, la disolución de iniciador contenía 4 g de azo-bis-(isobutironitrilo) y se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 3 h, la polimerización posterior duró 1 h, el disolvente se separó completamente por destilación, el valor K del polímero de partida (en THF) ascendió a 21,4, la cantidad añadida de 3-aminopropil-trimetoxisilano ascendió a 12 g (67 mmoles) y se añadió junto con 2 g de di-n-dodecanato de di-n-butil-estaño, la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 0,2 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 98%.

B7

10 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 100°C, la composición de la mezcla de monómeros era 590 g de acrilato de etilo y 10 g (50 mmoles) de éster (5-isocianato-3-oxa-pentílico) del ácido 2-metil-acrílico, la alimentación de la mezcla de monómeros tuvo lugar en el plazo de 2 h, la disolución de iniciador contenía 4 g de azo-bis-(isobutironitrilo) y se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 2 h 30 min., la polimerización posterior duró 1 h, la cantidad de disolvente separada por destilación ascendió a 200 g, el valor K del polímero de partida (en THF) era de 26,1, la cantidad añadida de 3-aminopropil-trimetoxisilano ascendió a 9 g (50 mmoles) y se añadió junto con 30 g de ácido silícico pirógeno hidrofobizado así como 2 g de di-n-dodecanato de di-n-butil-estaño, la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 0,8 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 110%.

B8

20 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 100°C, la composición de la mezcla de monómeros era 490 g de acrilato de etilo, 100 g de acrilonitrilo y 10 g (50 mmoles) de éster (5-isocianato-3-oxa-pentílico) del ácido 2-metil-acrílico, la alimentación de la mezcla de monómeros tuvo lugar en el plazo de 2 h, la disolución de iniciador contenía 4 g de azo-bis-(isobutironitrilo) y se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 2 h 30 min., la polimerización posterior duró 1 h, la cantidad de disolvente separada por destilación ascendió a 100 g, el valor K del polímero de partida (en THF) era de 39,5, la cantidad añadida de 3-aminopropil-trimetoxisilano ascendió a 9 g (50 mmoles), la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 2,3 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 550%.

B9

30 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 110°C, la disolución proporcionada contenía adicionalmente 10 g (102 mmoles) de anhídrido de ácido maleico, la composición de la mezcla de monómeros era 510 g de acrilato de etilo, 60 g de metacrilato de metilo y 20 g de estireno, la polimerización posterior tuvo lugar a 130°C y duró 1 h, la cantidad de disolvente separada por destilación ascendió a 80 g, el valor K del polímero de partida (en THF) era de 37,5, la cantidad añadida de 3-aminopropiltrimetoxisilano ascendió a 18,3 g (102 mmoles), la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 1,08 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 575%.

B10

40 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 110°C, la disolución proporcionada contenía adicionalmente 10 g (102 mmoles) de anhídrido de ácido maleico, la composición de la mezcla de monómeros era 410 g de acrilato de etilo, 160 g de metacrilato de metilo y 20 g de estireno, la polimerización posterior tuvo lugar a 130°C y duró 1 h, no se separó por destilación ningún disolvente, el valor K del polímero de partida (en THF) era de 34, la cantidad añadida de 3-aminopropil-trimetoxisilano ascendió a 10 g (56 mmoles), la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 1,52 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 358%.

B11

45 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 100°C, la muestra contenía adicionalmente 20 g (204 mmoles) de anhídrido de ácido maleico, la composición de la mezcla de monómeros era 510 g de acrilato de n-butilo, 60 g de acrilonitrilo y 20 g de estireno, la mezcla de monómeros contenía adicionalmente 2 g de éster etílico de ácido tioglicólico, la disolución de iniciador se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 3 h, la polimerización posterior tuvo lugar a 100°C y duró 1 h, la cantidad de disolvente separada por destilación ascendió a 400 g, el valor K del polímero de partida (en THF) era de 30,5, la cantidad añadida de 3-aminopropiltrimetoxisilano ascendió a 10 g (56 mmoles), la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 1,32 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 363%.

B12

5 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 100°C, la muestra contenía adicionalmente 10 g (102 mmoles) de anhídrido de ácido maleico, la mezcla de monómeros consistía sólo en 590 g de acrilato de etilo y se añadió en el plazo de 2 h, la disolución de iniciador se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 2,5 h, la polimerización posterior duró 1 h, la cantidad de disolvente separada por destilación ascendió a 120 g, el valor K del polímero de partida (en THF) era de 28,4, como silano I se añadieron 10 g (45 mmoles) de 3-aminopropil-trietoxisilano, la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 0,36 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 347%.

B13

10 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 90°C, la muestra contenía adicionalmente 30 g (306 mmoles) de anhídrido de ácido maleico, la composición de la mezcla de monómeros era 510 g de acrilato de n-butilo, 60 g de acrilonitrilo y 20 g de estireno, la alimentación de la mezcla de monómeros tuvo lugar en el plazo de 2,5 h, la disolución de iniciador contenía 4 g de azo-bis-(isobutironitrilo) y se alimentó en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 3 h, la polimerización posterior duró 1 h, no se separó por destilación ningún disolvente, el valor K de los polímeros de partida (en THF) era de 36,1, como silano 1 se añadieron 12 g (54 mmoles) de 3-aminopropil-trietoxisilano junto con 50 g de ácido silícico pirógeno hidrofobizado así como 1 g de di-n-dodecanato de di-n-butyl-estaño, la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 1,1 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 230%.

B14

20 Como B3, pero con las siguientes diferencias: La temperatura de polimerización ascendió a 120°C, la muestra consistía en 370 g de ftalato de di-n-butilo, 5 g de tetraetoxisilano y 20 g (204 mmoles) de anhídrido de ácido maleico, la composición de la mezcla de monómeros era 710 g de acrilato de etilo y 180 g de metacrilato de metilo, la alimentación de la mezcla de monómeros tuvo lugar en el plazo de 2,5 h, la disolución de iniciador consistía en 5 g de perbenzoato de terc-butilo así como 30 g de ftalato de di-n-butilo y se alimentaron en paralelo a la mezcla de monómeros en el plazo de 3,0 h, la polimerización posterior tuvo lugar a 120°C y duró 1 h, no se separó por destilación ningún disolvente, el valor K del polímero de partida (en THF) ascendió a 39, como silano I se añadieron 14 g (63 mmoles) de 3-aminopropil-trietoxisilano, la resistencia a la rotura por tracción ascendió a 0,1 N/mm² y el alargamiento de rotura se encontraba al 83%.

B15

30 El 5% de una mezcla de monómeros de 225 g de acrilato de 2-etilhexilo, 60 g de acrilato de etilo así como el 10% de una disolución de iniciador de 8 g de perpivalato de terc-butilo en 45 g de metiletilcetona se calentaron con 228 g de metiletilcetona y 15 g (153 mmoles) de anhídrido de ácido maleico hasta la temperatura de polimerización de 80°C y a continuación en el plazo de 3 h se mezclaron con el resto de la mezcla de monómeros y en paralelo a ello durante 3,25 h con el resto de la disolución de iniciador. Tras finalizar las alimentaciones se dosificó una disolución de iniciador de 0,4 g de perpivalato de terc-butilo y 30 g de metiletilcetona en 5 min. Después se polimerizó posteriormente otros 45 min. a 90°C y a continuación se separó por destilación el disolvente a vacío. El valor K (en THF) del polímero de partida obtenido en disolución ascendió a 18,1.

B16

40 El 5% de una mezcla de monómeros de 225g de acrilato de 2-etilhexilo, 60 g de acrilato de n-butilo así como el 10% de una disolución de iniciador de 8 g de perpivalato de terc-butilo en 55 g de metiletilcetona se calentaron con 219 g de metiletilcetona y 15 g (153 mmoles) de anhídrido de ácido maleico hasta la temperatura de polimerización de 80°C y a continuación en el plazo de 3 h se mezclaron con el resto de la mezcla de monómeros y en paralelo a ello durante 3,25 h con el resto de la disolución de iniciador. Tras finalizar las alimentaciones se dosificó una disolución de iniciador de 0,4 g de perpivalato de terc-butilo y 30 g de metiletilcetona en 5 min. Después se polimerizó posteriormente otros 45 min. a 90°C y a continuación se separó por destilación el disolvente a vacío. El valor K (en THF) del polímero de partida obtenido en disolución ascendió a 17,3.

B17

50 El 5% de una mezcla de monómeros de 202 g de acrilato de 2-etilhexilo, 60 g de acrilato de etilo y 38 g (153 mmoles) de metacriloxipropiltrimetoxisilano así como el 10% de una disolución de iniciador de 8 g de perpivalato de terc-butilo en 53 g de metiletilcetona se calentaron con 217 g de metiletilcetona hasta la temperatura de polimerización de 80°C y a continuación en el plazo de 3 h se mezclaron con el resto de la mezcla de monómeros y en paralelo a ello durante 3,25 h con el resto de la disolución de iniciador. Tras finalizar las alimentaciones se

dosificó una disolución de iniciador de 0,4 g de perpivalato de terc-butilo y 35 g de metiletilcetona en 5 min. Después se polimerizó posteriormente otros 45 min. a 90°C y a continuación se separó por destilación el disolvente a vacío. El valor K (en THF) del polímero de partida obtenido en disolución ascendió a 20,0.

B18

- 5 El 5% de una mezcla de monómeros de 219 g de acrilato de n-butilo, 60 g de acrilato de etilo y 21 g (214 mmoles) de anhídrido de ácido maleico así como el 10% de una disolución de iniciador de 6 g de peroctoato de terc-butilo en 70 g de o-xileno se calentaron con 220 g de o-xileno hasta la temperatura de polimerización de 140°C y a continuación en el plazo de 3 h se mezclaron con el resto de la mezcla de monómeros y en paralelo a ello durante 3,25 h con el resto de la disolución de iniciador. Tras finalizar las alimentaciones se dosificó una disolución de iniciador de 0,3 g de peroctoato de terc-butilo y 15,3 g de o-xileno en 5 min. Después se polimerizó posteriormente otros 45 min. a 140°C y a continuación se separó por destilación el disolvente a vacío. El valor K (en THF) del polímero de partida obtenido en disolución ascendió a 11,2.

Ensayo de formación de la resistencia de los ejemplos de patente B15-B18

Formulaciones de ejemplo V1-V10:

50,00 g	polímero de partida (B15-B17)
5,99 g	Dynasytan 1189 (o Dynasytan AMEO, ambos silanos de la empresa Degussa)
0,50 g	dilaurato de dibutylestaño (catalizador)
1,00 g	ácido silícico 500 LS (agente tixotrópico)

- 15 En un recipiente de PE de 150 ml se pesó el poliacrilato, el silano y el catalizador. La mezcla se homogeneizó con ayuda de un aparato de disolución. Ahora se pesa el agente tixotrópico y se homogeneiza asimismo con ayuda del aparato de disolución.

Ensayo de formación de la resistencia de las formulaciones de ejemplo V1-V10

- 20 Resistencia al cizallamiento dinámico de adhesivos para entarimado siguiendo la norma DIN EN 14293: la formulación de ejemplo de adhesivo se aplicó con un listón dentado TKB B 3 sobre una lámina de parquet mosaico de roble (160 x 23 x 8 mm) en perpendicular al lado longitudinal en la zona de la superficie que va a pegarse. Inmediatamente después de la aplicación por extensión se encaja la lámina de parquet mosaico de roble con ayuda de una plantilla de modo que se forma una superficie de pegado de 26 x 23 mm (~ 6 cm²). A este respecto ha de observarse que la lámina de parquet superior se coloca de manera simétrica y paralela a la arista de la lámina de parquet inferior. Tras la colocación se ejerce una presión de 2 kg/6 cm² sobre la superficie pegada durante 1 minuto.

En cada caso se almacenaron 5 probetas en condiciones climáticas normales (NKL: al 50% de humedad del aire relativa, 23°C) tal como sigue: A: 2 horas, B: 4 horas, C: 24 horas, D: 7 días, E: 14 días.

El ensayo de la resistencia al cizallamiento dinámico tiene lugar con una velocidad de prueba de 20 mm/min. con una máquina de prueba Zwick Z010 (empresa Zwick GmbH & Co. KG, Ulm).

- 30 Tabla: Composición de las formulaciones de ejemplo V1-V10 sometidas a prueba

Datos de cantidades en gramos	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10
B15	50	50			50	50				
B16			50	50			50	50		

ES 2 369 149 T3

(continuación)

Datos de cantidades en gramos	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10
B17									50	50
DBTL	0,5	0,5	0,5	0,5					0,5	
Dynasytan 1189	5,99		5,99		5,99					
Dynasytan AMEO		5,63		5,63		5,63	5,63	5,63		
Ácido silícico 500 LS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Formulación de ejemplo de un adhesivo P1:

300,00 g	polímero de partida B18
70,00 g	Palatinol N (plastificante) + 2% de EC N 100 (etilcelulosa)
100,00 g	Polycarb SB (carga)
130,00 g	Precarb 100 (carga)
18,00 g	ácido silícico 500 LS (agente tixotrópico)
26,66 g	Dynasytan A 1637 (agente reticulante)
22,45 g	Dynasytan 1505 (agente reticulante)
4,00 g	viniltrimetoxisilano (trampa de agua)

- 5 En una lata se pesó el polímero de partida B18, el plastificante con la etilcelulosa disuelta, el agente tixotrópico y las cargas. La mezcla se homogeneizó con elevada velocidad de giro, no superando la masa en la lata una temperatura de 60°C. Ahora se añaden la trampa de agua, el agente adherente y el agente. La mezcla se agita normalmente durante una hora a vacío a una temperatura de aproximadamente 50°C.

ES 2 369 149 T3

Tabla: Resultados del ensayo de cizallamiento dinámico siguiendo la norma DIN EN 14293

Formulación de ejemplo	Almacenamiento	Valor medio de resistencia al cizallamiento en N/mm ²	Formulación de ejemplo	Almacenamiento	Valor medio de resistencia al cizallamiento en N/mm ²
V1	A	0,09	V6	A	0,19
	B	0,19		B	0,39
	C	0,41		C	0,66
	D	0,57		D	1,0
	E	0,70		E	1,2
V2	A	0,13	V7	A	0,13
	B	0,33		B	0,21
	C	0,81		C	0,79
	D	1,00		D	0,8
	E	1,00		E	0,9
V3	A	0,09	V8	A	0,20
	B	0,22		B	0,30
	C	1,02		C	0,75
	D	1,1		D	0,90
	E	1,1		E	1,0
V4	A	0,21	V9	A	0,2
	B	0,39		B	0,27
	C	0,71		C	0,67
	D	1,00		D	0,7
	E	1,00		E	0,7

(continuación)

Formulación de ejemplo	Almacenamiento	Valor medio de resistencia al cizallamiento en N/mm ²	Formulación de ejemplo	Almacenamiento	Valor medio de resistencia al cizallamiento en N/mm ²
V5	A	0,11	V10	A	0
	B	0,21		B	0
	C	0,50		C	0
	D	0,50		D	0
	E	0,60		E	no reticulado
P1	A	0,51			
	B	0,90			
	C	1,70			
	D	2,30			
	E	2,40			

- 5 Los resultados de ensayo muestran que mediante los ejemplos según la invención V2-V4 así como V6-V8 se obtienen mayores resistencias al cizallamiento que mediante los ejemplos de comparación V9 y V10 (resistencias finales). Además se consigue una rápida formación de la resistencia también en el caso de no usar un catalizador mediante los ejemplos según la invención. Mediante la formulación o la variación de la composición de polímero adecuada pueden obtenerse resistencias finales aún mayores (P1) con buena procesabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo que contiene

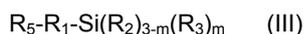
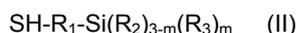
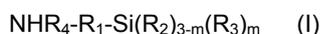
(A) una resina de poliacrilato que contiene al menos un copolímero que contiene silicio de

a) el 80-99,9% en peso de (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀ (monómeros A) y

5 b) el 0,1-20% en peso de al menos un anhídrido de ácido etilénicamente insaturado o de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido (monómeros B) o el 0,1-10% en peso de al menos un monómero copolimerizable por radicales que contiene al menos un grupo isocianato (monómero C)

10 c) del 0 al 30% en peso de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables por radicales (monómeros D) y

d) al menos un silano de fórmula general I, II o III



15 en la que

m significa el número 0, 1 ó 2,

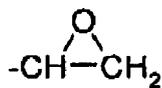
R₁ significa una cadena de hidrocarburo con hasta 10 átomos de C, que puede estar interrumpida por oxígeno o nitrógeno

R₂ significa grupos hidrolizables iguales o diferentes y

20 R₃ significa grupos alquilo C₁-C₆ iguales o diferentes

R₄ significa un resto hidrógeno o una cadena de hidrocarburo con hasta 10 átomos de C, que puede contener oxígeno o nitrógeno y

R₅ significa un resto epóxido



25 o un resto 3,4-epoxiciclohexilo, preparándose un polímero de partida a partir de los monómeros A a D según el procedimiento en sí conocido de polimerización en disolución por radicales y añadiéndose a esta disolución o masa fundida los silanos d),

(B) cargas

(C) adyuvantes habituales adicionales así como

30 (D) el 0-60% en peso de plastificante,

caracterizado porque el contenido de la resina de poliacrilato A) asciende a del 30 al 70% en peso.

2. Adhesivo según la reivindicación 1, caracterizado porque el adhesivo presenta un valor K desde 1 hasta 100.

3. Adhesivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en el caso del adhesivo se trata de un adhesivo para la construcción.

4. Uso del adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 3 como adhesivo para la construcción.
5. Uso del adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 4 para pegar elementos de construcción.
6. Uso del adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 4 como adhesivo para entarimado.
7. Uso del adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 4 como pegamento de montaje.
- 5 8. Procedimiento para la preparación de un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el adhesivo se prepara en forma de un sistema monocomponente.
9. Procedimiento para la preparación de un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el adhesivo se prepara en forma de un sistema bicomponente.