



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 486**

51 Int. Cl.:
C08L 33/14 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08726274 .7**
96 Fecha de presentación : **29.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2121777**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato que incorporan plaquitas de grafito.**

30 Prioridad: **09.03.2007 US 684267**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2011

73 Titular/es: **HENKEL CORPORATION**
1001 Trout Brook Crossing
Rocky Hill, Connecticut 06067, US

72 Inventor/es: **Schueneman, Gregory, T.;**
Brantl, Karen, R.;
Attarwala, Shabbir;
Li, Ling y
Grismala, Roger

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 360 486 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

Composiciones de cianoacrilato que incorporan plaquitas de grafito

Antecedentes de la invención

Ámbito de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método para mejorar la tenacidad de una composición de cianoacrilato.

Breve descripción de la tecnología afín

En la técnica se conocen las composiciones de cianoacrilato desde mucho atrás como excelentes adhesivos. Sin embargo, uno de sus inconvenientes primarios es su fragilidad después de la reticulación.

- 10 Se han incorporado a las composiciones de adhesivos de cianoacrilato una gran variedad de cargas de relleno para lograr ciertos cambios de propiedades. En la patente US-2,794,788 se describe el espesamiento de adhesivos de cianoacrilato por disolución en los mismos de ciertas cantidades de cianoacrilatos de alquilo poliméricos, así como otros compuestos, incluidos los poliácridatos, metacrilatos y ésteres de celulosa, por ejemplo acetato, propionato y butirato de celulosa.

- 15 En la patente US-3,836,377 se indica entre los espesantes adicionales conocidos los polivinil-éteres, por ejemplo los polivinilmetil-éteres. En la patente US-3,692,752 se describen soluciones de cianoacrilato espesadas que contienen ciertos poliéter-acrilatos/metacrilatos, ésteres de ácidos acrílico/metacrílico de derivados de ácidos bis(hidroxialquil)fosfónicos y ésteres de ácidos acrílico/metacrílico de derivados de ácidos tris(hidroxialquil)-cianúricos.

- 20 En la patente US-4,105,715 se describe una composición de adhesivos de cianoacrilato que incorporan cargas de relleno orgánicas pulverizadas, por ejemplo policarbonatos, poli(fluoruro de vinilideno), polietileno y resinas de copolímeros de bloques acrílicos, que contienen segmentos de elastómero saturado.

En la patente US-4,440,910 se describe una composición de adhesivo cianoacrilato que contiene polímeros elastómeros, por ejemplo cauchos acrílicos, como cargas de relleno que presentan una resistencia mecánica y una tenacidad sustancialmente mejoradas.

- 25 En la patente US-4,560,723 se describe una composición de adhesivo cianoacrilato que contiene un refuerzo, por ejemplo un copolímero núcleo-corteza de termoplástico-caucho, que se trata para eliminar las impurezas que provocan la polimerización prematura de los cianoacrilatos y un compuesto orgánico compatible que tiene uno o más grupos arilo que proporcionan una mejor retención de la resistencia al pelado y tenacidad.

- 30 En la patente US-5,340,873 se describe una composición de cianoacrilato a la que se añade un polímero de tipo poliéster de peso molecular elevado, para proporcionar una mejor resistencia al impacto y tenacidad junto con buena flexibilidad.

En la patente US-6,822,052 se describe una composición de adhesivo cianoacrilato, en la que se añade un copolímero elastómero al monómero de cianoacrilato para aumentar la tenacidad del adhesivo después de la reticulación.

- 35 En la patente US-46,833,196 se describe una composición de adhesivo cianoacrilato en la que se emplea un agente de refuerzo de tipo monómero acrílico, que reduce la generación de ácido, aumenta la tenacidad y acelera las velocidades de fijación.

A pesar del estado de la técnica, sigue habiendo demanda de composiciones de adhesivos de cianoacrilato que presenten una mejor resistencia al pelado y al cizallamiento.

Resumen de la invención

- 40 La presente invención se refiere a un método para mejorar la tenacidad de una composición de cianoacrilato que consiste en incorporar un material de plaquitas de grafito a la composición de cianoacrilato antes de realizar la reticulación de la composición de cianoacrilato, dicha composición de cianoacrilato incluye uno o más refuerzos de caucho y un material de plaquitas de grafito está presente en la composición en una cantidad comprendida entre el 0,1 % en peso y el 2,0 % en peso, porcentaje referido al peso total de la composición de cianoacrilato.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para fijar dos o más sustratos, que consiste en los pasos de proporcionar por lo menos dos sustratos; aplicar sobre por lo menos una porción de la superficie de uno de los dos sustratos o bien de ambos sustratos una composición de cianoacrilato que incorpore un componente grafito; poner en contacto las superficie de los por lo menos dos sustratos que tienen la composición de cianoacrilato entre ambos; y reticular la composición de cianoacrilato.

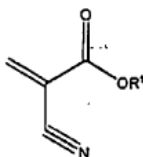
La adición del componente grafito aporta una composición de adhesivo de cianoacrilato de propiedades físicas mejoradas, incluidas una mayor resistencia al cizallamiento y una mayor resistencia al pelado, mayor tenacidad a la fractura y mayor resistencia a los factores medioambientales.

El componente grafito puede elegirse entre un gran número de materiales de grafito, a ser posible el grafito que tiene un nivel de pureza de por lo menos un 95 % de carbono, incluido el grafito de pureza estándar que tiene un nivel de carbono del 97 %, el grafito de alta pureza que tiene un nivel de carbono en torno al 99 % o combinaciones de los mismos. Las plaquitas de grafito se emplean para generar composiciones que tengan una mayor resistencia a la degradación térmica y una mayor permeabilidad al agua que las composiciones que contiene partículas de grafito; estas observaciones se cree que se derivan del mayor tamaño de las plaquitas, si se comparan con las partículas.

15 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición de cianoacrilato reforzada que, aparte del componente cianoacrilato, incluye un componente grafito. En función de la naturaleza del componente grafito se imparte tenacidad a la composición.

Las composiciones de cianoacrilato de la presente invención incluyen un componente cianoacrilato que se basa por lo menos en un monómero cianoacrilato. El cianoacrilato es a ser posible un éster de α -cianoacrilato, por ejemplo los representados por la estructura siguiente:



en la que R¹ significa un resto alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (que puede estar sustituido por un sustituyente del tipo átomo de halógeno o resto alcoxi), un resto alqueno de cadena lineal o de cadena ramificada, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquino de cadena lineal o de cadena ramificada, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto cicloalquilo, un resto aralquilo o cualquier resto arilo. Los ejemplos específicos de R¹ son un resto metilo, un resto etilo, un resto n-propilo, un resto isopropilo, un resto n-butilo, un resto isobutilo, un resto pentilo, un resto hexilo, un resto alilo, un resto metalilo, un resto crotilo, un resto propargilo, un resto ciclohexilo, un resto bencilo, un resto fenilo, un resto cresilo, un resto 2-cloroetilo, un resto 3-cloropropilo, un resto 2-clorobutilo, un resto trifluoretilo, un resto 2-metoxietilo, un resto 3-metoxibutilo y un resto 2-etoxietilo. El cianoacrilato de etilo es una opción especialmente deseable para utilizar en las composiciones de la invención.

Puede utilizarse un monómero α -cianoacrilato individual o una mezcla de dos o más de estos monómeros de α -cianoacrilato. En general, el anterior monómero α -cianoacrilato se emplea solo como adhesivo y uno o más componentes, como los indicados a continuación se emplean para formular una composición comercial. Los componentes adicionales incluyen, pero no se limitan a: acelerantes; inhibidores aniónicos de polimerización; inhibidores de la polimerización por radicales; aditivos, por ejemplo plastificantes, estabilizantes térmicos y agentes de refuerzo; cargas de relleno; y/o perfumes, colorantes y pigmentos. Los expertos conocen bien el uso de estos aditivos.

Una cantidad apropiada de monómero cianoacrilato presente en las composiciones de la invención está comprendida entre el 50 y el 99 % en peso, por ejemplo entre el 60 y el 90 % en peso, a ser posible entre el 85 % en peso y el 98 % en peso, porcentaje referido al peso total de la composición.

Las composiciones de la presente invención presentan una mayor tenacidad debido a la inclusión del componente grafito, que proporciona mejores propiedades de tenacidad si se comparan con las composiciones correspondientes que no incluyen el componente grafito.

El componente grafito empleado con arreglo a esta invención presenta una estructura de plaquitas de grafito. Más en particular, el grafito se deriva de grafito de minería que se trata y procesa para alterar la estructura física del grafito y formar una estructura de plaquitas de grafito, que tiene características y dimensiones específicas. Por

ejemplo, el grafito de minería puede impregnarse con un ácido y pasarse por un horno, en el que el ácido se volatiliza rápidamente y exfolia el grafito. Este proceso se ha descrito por ejemplo en la patente US-6,129,972, cuya publicación se incorpora explícitamente a la presente como referencia. A continuación puede someterse el grafito exfoliado a un proceso mecánico, por ejemplo a una molienda de chorro.

- 5 El componente grafito preparado por un proceso de este tipo y que puede utilizarse con arreglo a la presente invención presenta una morfología de escamas y plaquitas y tamaños que tienen dimensiones de longitud y anchura normalmente del orden de 1 micra (μm) a 100 μm , en especial de 2 μm a 50 μm , por ejemplo de 5 μm a 20 μm y tienen un grosor promedio de plaquita inferior a 1 μm , en especial de 0,1 a 0,9 μm (es decir, comprendido entre las centenas de nanómetros). Tales plaquitas de grafito se distinguen de las partículas de grafito o de las fibras de grafito, cuya morfología es distinta de la que tienen las plaquitas de grafito. En particular, las partículas tienen una dimensión características, el diámetro, que se traduce en una relación de aspecto de 1 y un bajo grado de refuerzo por nivel de carga. Las fibras tienen dos dimensiones características, el diámetro y la longitud, cuyo cociente define la relación de aspecto de la fibra y, por ello, la eficacia relativa de refuerzo. Las plaquitas tienen tres dimensiones características, la longitud, la anchura y el grosor, en este caso la relación de las dos relaciones de aspecto (anchura/grosor y longitud/grosor) es próxima a la unidad y tienen la ventaja específica de un refuerzo máximo para una carga baja.

Las plaquitas de grafito presentan de modo deseable un nivel de pureza por lo menos del 95 % de carbono, a ser posible del 97 % de carbono y de modo todavía más deseable del 99 % de carbono. Estos niveles elevados de pureza pueden obtenerse sometiendo opcionalmente las plaquitas de grafito a un tratamiento de purificación posterior al tratamiento de exfoliación y de molienda, con el fin de seguir purificando el grafito, logrando de este modo un nivel elevado de contenido de carbono y la eliminación de cualquier ácido residual que pudiera quedar en la estructura de las plaquitas de grafito.

Los ejemplos de materiales de plaquitas de grafito que son productos comerciales que pueden utilizarse con arreglo a la presente invención incluyen a los productos suministrados por Graftech International Ltd. (Cleveland, OH), con el nombre de producto TG-679, que corresponde a plaquitas de grafito de pureza estándar, es decir, que tienen una pureza de aprox. el 97 % de carbono; y los tipos TG-684HP, 407A y 407B, que son plaquitas de grafito de pureza elevada, es decir, que tienen una pureza en torno al 99 % de carbono. Se cree que estos materiales se fabrican con arreglo al tratamiento de exfoliación con ácido, como el indicado previamente, y a ser posible no incluyen ácido residual en el producto final de plaquitas de grafito.

30 Se contempla el uso de combinaciones de diferentes materiales de grafito para conferir las propiedades físicas deseadas a las composiciones fabricadas con arreglo a esta invención, en el supuesto de que por lo menos una porción del componente grafito sea una plaquita de grafito.

El componente grafito se incluye en la composición en una cantidad comprendida entre el 0,1 % en peso y el 2,0 % en peso, porcentaje referido al peso total de la composición y de forma más deseable en una cantidad situada en torno al 1,0 % en peso, porcentaje referido al peso total de la composición.

Por lo general se añade un inhibidor aniónico de polimerización a las composiciones de α -cianoacrilato para aumentar la estabilidad de la composición durante el almacenaje. Los monómeros de cianoacrilato se estabilizan con preferencia empleando estabilizadores ácidos del tipo ácido de Lewis o protónicos. Los ejemplos no limitantes de estabilizantes útiles incluyen el óxido nítrico (NO), el dióxido de azufre (SO_2), el trióxido de azufre (SO_3), el trifluoruro de boro (BF_3), el fluoruro de hidrógeno (HF), el ácido metanosulfónico (MSA), los inhibidores de tipo sulfona orgánica, los ácidos sulfónicos aromáticos, los ácidos sulfónicos alifáticos, las sulfonas y las mezclas y combinaciones de los mismos. En una forma especial de ejecución, un sistema de estabilizador de la presente invención incluye al MSA y al SO_2 , por ejemplo el MSA en una cantidad de 5 a 30 ppm y el SO_2 en una cantidad de 2 a 30 ppm, referidos a la cantidad del cianoacrilato monómero. De modo ventajoso, estas pequeñas cantidades de estabilizadores empleados en la composición de la presente invención proporcionan propiedades óptimas, sin merma de la estabilidad.

Puede añadirse además un inhibidor de la polimerización por radicales a las composiciones de cianoacrilato, en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 2,0 %, en especial entre el 0,03 y el 0,5 %, porcentaje referido al peso total de la composición, con el fin de capturar los radicales que se forman por exposición a la luz durante el almacenaje. Tales inhibidores son normalmente de tipo fenólico, e incluyen por ejemplo la hidroquinona y el éter monometílico de la hidroquinona. Otros inhibidores adecuados para el uso presente incluyen al hidroxitolueno butilado y el hidroxianisol butilado.

Puede añadirse un espesante para aumentar la viscosidad de la composición de cianoacrilato; sin embargo, el material de plaquitas de grafito puede tener un efecto espesante en la composición y por lo tanto puede que no sea deseable el uso de un espesante, en especial en función de la cantidad de material de plaquitas de grafito que se incorpore a la composición. Son deseables viscosidades de 10.000 cps y superiores para lograr dispersiones de las composiciones de cianoacrilato que tengan estabilidad al almacenaje. Si se emplean, los diversos materiales pueden

ser útiles como espesantes y los ejemplos incluyen al poli(metacrilato de metilo) (PMMA), los copolímeros de tipo metacrilato, los cauchos acrílicos, los derivados de celulosa, el poli(acetato de vinilo) y el poli(α -cianoacrilato). Una cantidad apropiada de espesante se situará por lo general entre el 0,01 % y el 30 % en peso, a ser posible entre el 5,0 % y el 25 % en peso, por ejemplo entre el 5,0 % y el 10 %, porcentajes referidos al peso total de la composición.

5 Las composiciones que tienen propiedades físicas especialmente deseables pueden obtenerse cuando se emplea como espesante menos del 10 % de PMMA y en ausencia de espesantes de tipo sílice.

La composición de cianoacrilato de la presente invención contiene además uno o más refuerzos de caucho. Por ejemplo, pueden incorporarse a la composición refuerzos de caucho, por ejemplo los publicados en la patente US-4,440,910 de O'Connor, que describe ciertos polímeros orgánicos como aditivos reforzantes de naturaleza elastómera, es decir, de tipo caucho. Estos polímeros elastómeros pueden elegirse por ejemplo entre los copolímeros de monómeros de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico y (iii) acetato de vinilo. Por ejemplo, los aditivos de refuerzo pueden ser uno o varios cauchos acrílicos; resinas de poliéster; etileno-acetato de vinilo; cauchos fluorados; polímeros de isopreno-acrilonitrilo; polietilenos clorosulfonados; y/u homopolímeros de poli(acetato de vinilo).

10

15 Los polímeros elastómeros pueden elegirse entre homopolímeros de ésteres de alquilo de ácido acrílico; copolímeros de otros monómeros polimerizables, por ejemplo alquenos inferiores, con un éster de alquilo o de alcoxi de ácido acrílico; y copolímeros de ésteres de alquilo o de alcoxi de ácido acrílico. Otros monómeros insaturados, que pueden copolimerizarse con los ésteres de alquilo o de alcoxi de ácido acrílico incluyen a los dienos, los compuestos insaturados halogenados reactivos y otros monómeros acrílicos, por ejemplo las acrilamidas.

20 Un grupo de polímeros elastómeros útiles para las composiciones de la presente invención es el formado por los copolímeros de acrilato de metilo y etileno, fabricados por DuPont con el nombre comercial de VAMAC, por ejemplo el VAMAC N123 y el VAMAC B-124. Según ha indicado DuPont, el VAMAC N123 y el VAMAC B-124 son concentrados de elastómeros de etileno/acrílico.

25 La empresa Henkel Corporation (sucesora de la Loctite Corporation) ha suministrado durante muchos años después de registrar la patente '910 productos adhesivos de cianoacrilato reforzados con caucho con el nombre comercial de BLACK MAX, que emplean como componente reforzante caucho los materiales de DuPont llamados VAMAC B-124 y N123. Por lo tanto, estos materiales de DuPont pueden utilizarse para co-reforzar la composición de la invención. Además, Henkel ha suministrado en el pasado productos adhesivos de cianoacrilato transparentes y sustancialmente incoloros, reforzados con caucho, a saber, el LOCTITE 4203, 4204, 4205 y 435, que, como componente de refuerzo, emplean el material de DuPont VAMAC G y VAMAC MR. El VAMAC G y el VAMAC MR pueden utilizarse también para co-reforzar la composición de la invención.

30 Parece ser que el caucho VAMAC VCS es la base de caucho, a partir de la cual se preparan las mezclas de los restantes componentes de la serie de productos VAMAC. El VAMAC VCS es un producto de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen grupos ácido carboxílico reticulables, que una vez formado está sustancialmente libre de auxiliares de fabricación, por ejemplo agentes desmoldeantes octadecilamina, ésteres fosfato orgánico complejos y/o ácido esteárico y antioxidantes, por ejemplo difenil-amina sustituida.

35 Recientemente, DuPont ha lanzado al mercado los productos que llevan los nombres comerciales de VAMAC VMX 1012 y VCD 6200, que son cauchos fabricados a partir de etileno y acrilato de metilo. Se cree que el caucho VAMAC VMX 1012 tiene una estructura polimérica que posee pocos o ningún ácido carboxílico. Al igual que el caucho VAMAC VCS, los tipos VAMAC VMX 1012 y el VCD 6200 están sustancialmente libres de auxiliares de proceso, por ejemplo agentes desmoldeantes octadecil-amina, ésteres fosfato orgánico complejo y/o ácido esteárico y antioxidantes, por ejemplo la difenil-amina sustituida, ya mencionados antes.

40 La composición de la invención puede co-reforzarse también con un agente reforzante de tipo caucho que tenga (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen grupos reticulables de tipo ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y combinaciones de (a) y (b), que, una vez formados los productos de reacción y/o dipolímeros, están sustancialmente libres de auxiliares de proceso, por ejemplo agentes desmoldeantes octadecil-amina (que según informa DuPont son productos suministrados por Akzo Nobel con el nombre comercial de ARMEEN 18D), ésteres fosfato orgánico complejo (que según informa DuPont son productos suministrados por R.T. Vanderbilt Co., Inc., que llevan el nombre comercial de VANFRE VAM), ácido esteárico y/o ceras de polietilenglicoléter y antioxidantes, por ejemplo difenil-amina sustituida (que según informa DuPont son productos suministrados por Uniroyal Chemical con el nombre comercial de NAUGARD 445). Los ejemplos comerciales de dichos refuerzos de caucho incluyen a los cauchos VAMAC MR, VMX 1012 y VCD 6200 y estos también pueden utilizarse.

45 Al componente cianoacrilato se le pueden añadir además el anhídrido ftálico y otros plastificantes con el fin de mejorar su durabilidad y su resistencia al impacto, al calor y a la humedad. Los plastificantes estarán presentes con

50

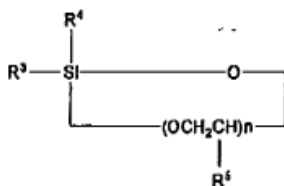
preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,005 % y el 5,0 %, a ser posible entre el 0,01 % y el 2,0 % en peso, porcentaje referido al peso total de la composición.

A la composición de la invención pueden añadirse perfumes, colorantes, pigmentos y similares en función del uso pretendido, en cantidades que no afecten negativamente la estabilidad del monómero cianoacrilato. El uso de tales aditivos ya es conocido por los expertos del ámbito de los adhesivos de cianoacrilato y no requiere describirse ahora con detalle.

Los acelerantes pueden ser útiles para las composiciones de cianoacrilato incluyen, por ejemplo los calixarenos, los oxacalixarenos y las combinaciones de los mismos. Se conocen muchos calixarenos y oxacalixarenos, que se han descrito en la bibliografía técnica. Véase las patentes US-4,556,700, 4,622,414, 4,636,539, 4,695,615, 4,718,966 y 4,855,461, las publicaciones de cada una de ellas se incorporan explícitamente a la presente como referencias.

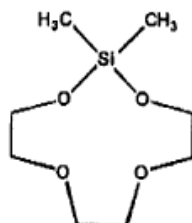
Otro componente acelerante potencialmente útil es el éter corona. Se conoce un gran número de éteres corona. Por ejemplo, los éteres corona que pueden utilizarse en la presente, ya sea a título individual, ya sea en combinación, o incluso en combinación con calixarenos y oxacalixarenos antes descritos incluyen: el 15-corona-5, 18-corona-6, 15-dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5, dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-18-corona-6, dicitclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metil-benzo-18-corona-6, 1,2-metil-benzo-5,6-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-vinilbenzo-15-corona-5, 1,2-vinilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxigeno-20-corona-7; véase la patente US-4,837,260 (Sato), cuya publicación se incorpora explícitamente a la presente como referencia.

Otros acelerantes apropiados incluyen los descritos en la patente US-5,312,864 (Wenz), que son derivados con grupos hidroxilo de una α -, β - o γ -ciclodextrina, que es parcialmente soluble en el cianoacrilato; en la patente US-4,906,317 (Liu) se describen compuestos silacorona que aceleran la fijación y la reticulación sobre sustratos desactivadores, por ejemplo madera, los ejemplos de los mismos se ajustan a la estructura siguiente:

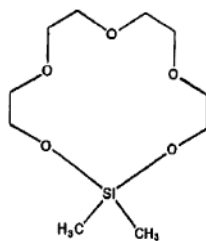


en la que R^3 y R^4 son grupos orgánicos que por sí mismos no provocan la polimerización del monómero cianoacrilato, R^5 es H o CH_3 y n es un número entero entre 1 y 4. Los ejemplos de grupos R^3 y R^4 son restos R, restos alcoxi, por ejemplo metoxi y restos ariloxi, por ejemplo fenoxi. Los restos R^3 y R^4 pueden contener halógeno u otros sustituyentes, por ejemplo trifluorpropilo. Sin embargo, los restos que no son idóneos para restos R^4 y R^5 son restos básicos, por ejemplo amino, amino sustituido y alquilamino.

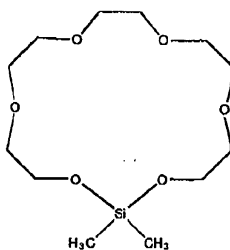
Los ejemplos específicos de compuestos silacorona útiles para las composiciones de la invención incluyen:



dimetilsila-11-corona-4:



dimetilsila-14-corona-5; y



dimetilsila-17-corona-6.

- 5 El componente acelerante puede incluirse en las composiciones en una cantidad comprendida entre el 0,1 % y el 10 %, siendo deseable el intervalo comprendido entre el 0,5 % y el 5 %. Véanse las patentes US-4,170,585; 4,450,265; 6,294,629; y 6,475,331; cuyos contenidos se incorporan a la presente como referencias.

10 Las composiciones de cianoacrilato de la presente invención se fabrican fácilmente añadiendo cantidades determinadas del componente grafito al componente cianoacrilato y realizando la agitación durante un período de tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para lograr una solución o una suspensión homogénea.

El componente grafito proporciona una composición con un color gris-negro metálico dispersado de modo uniforme. Como tal, el componente grafito actúa como pigmento para la composición de cianoacrilato, con lo cual se elimina la necesidad de otros pigmentos y colorantes, en especial cuando se desean composiciones adhesivas grises.

- 15 El componente grafito representa un nivel elevado de carbono puro, con una pureza de carbono superior al 95 %. Si se combina este componente grafito con el monómero de cianoacrilato, los niveles elevados de carbono imparten un color distinto a la composición, que presenta un color entre gris muy oscuro y negro.

20 Las composiciones de cianoacrilato de la presente invención son útiles para unir dos o más sustratos. Una porción suficiente de la composición puede depositarse sobre una superficie de uno de los dos o más sustratos. Los demás sustratos se colocan seguidamente sobre la composición de cianoacrilato y los dos sustratos se ponen en contacto entre sí para formar un conjunto. Después se expone el conjunto a condiciones favorables de reticulación para que la composición de cianoacrilato se reticule.

25 Las composiciones de la invención presentan mejores propiedades físicas, por ejemplo mejor resistencia mecánica, tenacidad a la fractura y resistencia a los factores medioambientales, cuando dichas composición se han reticulado. Estas mejoras se manifiestan en varias propiedades físicas, por ejemplo resistencia al pelado por tracción ejercida desde 180°, y mayor resistencia al cizallamiento de tracción y de bloques, que son indicativas de las resistencias de unión útiles. Por ejemplo, las composiciones según la invención pueden presentar mejoras en la resistencia al pelado del orden de más del 50 % de aumento de resistencia al pelado si se comparan con composiciones que no incluyan ningún componente grafito, incluso cuando los niveles de carga de grafito son bajo, del orden del 0,1 %. Son deseables niveles de carga de grafito en torno al 1 %, y proporcionan una resistencia al pelado mejor, de más del 30 400 % si se compara con composiciones que no contengan ningún componente grafito. En el caso de composiciones de cianoacrilato reforzadas, que incluyen modificadores de caucho, la mejora de la resistencia al pelado puede conseguir un aumento de la resistencia al pelado superior al 35 %, si se compara con composiciones que no contienen ningún componente grafito, en especial cuando los niveles de carga de grafito se sitúan en torno al 1 %.

35 Pueden lograrse mejoras de la resistencia al cizallamiento de bloques del orden de aumento de más del 40 %, si se compara con composiciones que no incluyen ningún componente grafito, en especial con niveles de carga de grafito en torno a 1 %. Pueden lograrse también aumentos significativos en la tenacidad a la fractura, del orden de más del

100 % si se comparan con composiciones que no incluyen ningún componente grafito, en especial cuando los niveles de carga de grafito se sitúan en torno al 1 %. Es más, se pueden lograr mejoras de la resistencia a los factores medioambientales del orden de un aumento en la resistencia al cizallamiento solapado superior al 20 % después de exposición a condiciones de envejecimiento medioambiental, si se comparan con composiciones que no contienen ningún componente grafito, en especial cuando los niveles de carga de grafito se sitúan en torno al 1 %.

Los siguientes ejemplos se facilitan para ilustran la invención, no para limitarla.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparan las composiciones de cianoacrilato identificadas en los ejemplo 1-13 incorporando cantidades variables de materiales de plaquitas de grafito a dichas composiciones de cianoacrilato, del modo que se indica en la tabla 1.

Se preparan las composiciones añadiendo la cantidad indicada de material de plaquitas de grafito al componente cianoacrilato identificado, con calentamiento suave, si fuera necesario, agitando la composición hasta que el material de plaquitas de grafito se haya dispersado de modo homogéneo dentro la composición.

Tabla 1

componente	muestras nº												
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7	8	9	10	11	12	13
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
componente cianoacrilato ¹	99,9	99,5	99	97,5	95	99	-	-	-	-	-	-	-
componente cianoacrilato ²	-	-	-	-	-	-	99	99,9	99,75	99,5	99,25	99	98
plaquitas de grafito de pureza estándar ³	0,1	0,5	1	2,5	5	-	1	-	-	-	-	-	-
plaquitas de grafito de alta pureza ⁴						1	-	0,1	0,25	0,5	0,75	1	2

* ejemplos que no son de la invención

- 1 composición adhesiva de un componente, basada en cianoacrilato de etilo estabilizado, producto comercial LOC TITE 401, suministrado por Henkel Corporation, Rocky Hill, CT
- 2 composición adhesiva de un componente, basada en cianoacrilato de etilo reforzado, que incorpora modificadores de caucho, producto comercial LOC TITE 435, suministrado por Henkel Corporation, Rocky Hill, CT
- 3 plaquitas de grafito de pureza estándar (~97 % de contenido de carbono), producto comercial TG-679, suministrado por Graftech Industries Ltd., Cleveland, OH.
- 4. plaquitas de grafito de alta pureza (~99 % de contenido de carbón), producto comercial TG-684HP, suministrado por Graftech Industries Ltd., Cleveland, OH.

Se ensayan las composiciones de los ejemplos 1-13 así preparadas para determinar su resistencia al pelado con arreglo a los procedimientos de la norma American Standard Test Methods (ASTM) n° D-903, este método de ensayo se incorpora a la presente como referencia. Los sustratos empleados para determinar la resistencia al pelado incluyen acero limpiado con chorro de granalla cortante, pegado sobre chapa de acero limpiado con chorro de granalla cortante. La granalla cortante empleada para preparar las probetas es carburo de silicio (SiC) de malla 80. Las mediciones de resistencia al pelado de cada una de las probetas 1-13 se comparan con las mediciones de resistencia al pelado de composiciones de cianoacrilato comparativas, que incluyen el componente cianoacrilato de la tabla 1, pero sin los componentes de plaquitas de grafito descritos en la tabla 1.

Las ventajas de eficacia en el ensayo de resistencia al pelado tirando desde un ángulo de 180° de las muestras 1-13 de la invención por comparación con composiciones de cianoacrilato se resumen en la siguiente tabla 2. Los valores registrados en el cambio de resistencia al pelado indican la diferencia porcentual de resistencia al pelado de las muestras de la invención 1-13 por comparación con composiciones de cianoacrilato que no incluyen ningún componente de grafito.

Tabla 2

muestra n°	cambio en la resistencia al pelado (%)
1	50
2	61
3	503
4	189
5	265
6	440
7	36
8	de 27 a 35
9	de -5 a -2
10	33
11	de -19 a -9
12	de 64 a 70
13	27

Los resultados de la eficacia de las muestras 1-6 demuestran que la adición de un material de plaquitas de grafito a una composición convencional de cianoacrilato aumenta considerablemente la resistencia al pelado de la composición de adhesivo reticulada resultante. Se observa un fuerte aumento en caso de nivel de carga de 1,0 pph (pph = partes por cien partes de resina) de material de plaquitas de grafito, mientras que las muestras 3 y 6 presentan aumentos del 503 % y del 440 %, respectivamente, en su resistencia al pelado, si se comparan con la misma composición de cianoacrilato que no contenga ningún material de plaquitas de grafito.

Los resultados de eficacia de las muestras 7-13 demuestran que tales aumentos de resistencia al pelado se ponen también de manifiesto en composiciones de cianoacrilato que incluyen refuerzos de caucho. Tales resultados sugieren que un aumento en resistencia al pelado se optimiza en ciertos niveles de carga de plaquitas de grafito, los ensayos demuestran que un nivel de carga de 1,0 pph de material de plaquitas de grafito permite obtener una resistencia optimizada al pelado, si se compara con la misma composición de cianoacrilato que no contenga ningún material de plaquitas de grafito.

Ejemplo 2

En este ensayo se mide la resistencia al cizallamiento de las composiciones de cianoacrilato que incorporan materiales de plaquitas de grafito. En especial se preparan composiciones de cianoacrilato de las muestras 14 y 15 incorporando un 0,1 y un 1 %, respectivamente, de plaquitas de grafito de alta pureza (~99 % de contenido de carbono, producto comercial TG-684HP de Grafftech Industries Ltd., Cleveland, OH) a una composición adhesiva de cianoacrilato, LOCTITE 435, producto comercial suministrado por Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. Las composiciones de las muestras 14 y 15 se preparan añadiendo la cantidad indicada de material de plaquitas de grafito al componente cianoacrilato, con agitación y calentamiento moderado, hasta que el material de plaquitas de grafito se haya dispersado de forma homogénea en la composición.

Se ensaya la resistencia al cizallamiento de tracción de las composiciones así preparadas, con arreglo a la norma ASTM D-1002, dicho método de ensayo se incorpora a la presente como referencia. Se determina la resistencia al cizallamiento de tracción empleando cizallas solapadas de acero limpiado suavemente con granalla cortante, unidas entre sí y sometidas a tensión hasta que se separan, después de haberse reticulado en condiciones ambientales

durante un período de tiempo de 0,5, 3, 6, 24 y 72 horas, respectivamente. Las mediciones de resistencia al cizallamiento por tracción de cada una de las muestras 14 y 15 se comparan con las mediciones de resistencia al cizallamiento por tracción para el LOCTITE 435 sin los componentes de plaquitas de grafito, recogidos en la tabla 1.

- 5 Este ensayo demuestra que los valores de la resistencia al cizallamiento por tracción de láminas solapadas para las muestras 14 y 15 de la invención son muy similares a la resistencia al cizallamiento por tracción de láminas solapadas para las composiciones de cianoacrilato comparativas (que no incluyen componentes de plaquitas de grafito) en un amplio intervalo de tiempos de reticulación, desde 0,5 a 72 horas, tal como se recoge en la tabla 3. Por lo tanto, la inclusión de los materiales de plaquitas de grafito en las composiciones de cianoacrilato no afecta negativamente a la resistencia al cizallamiento por tracción de dichas composiciones. Este ensayo demuestra además que la incorporación de los materiales de plaquitas de grafito a las composiciones de cianoacrilato no disminuye de modo significativo el tiempo de reticulación (curado) ni las velocidades de desarrollo de resistencia de dichas composiciones.

Tabla 3

muestra	0,5 h	3 h	6 h	24 h	72 h
LOCTITE 435	1743	2598	2912	3425	3397
14	1633	2643	2801	3177	3306
15	1645	2640	2836	3484	3110

Ejemplo 3

- 15 Se ensaya la resistencia al cizallamiento de bloques de ciertos materiales poliméricos del modo siguiente. Se prepara una composición de cianoacrilato como muestra 16 incorporando un 1 % de plaquitas de grafito de pureza estándar (~97% de contenido de carbono, suministrado como producto comercial TG-679 por Graftech Industries Ltd., Cleveland, OH) a una composición adhesiva de cianoacrilato, LOCTITE 435, producto comercial suministrado por Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. Se prepara la composición de la muestra 16 añadiendo la cantidad indicada de material de plaquitas de grafito al componente cianoacrilato, calentando suavemente, si fuera necesario, agitando y calentando de forma moderada hasta que el material de plaquitas de grafito se haya dispersado de modo homogéneo en la composición. Se aplica la composición de la muestra 16 entre diversos sustratos, incluidos el policarbonato y el poli(cloruro de vinilo), y se ensaya para determinar la resistencia al cizallamiento de bloques con arreglo a la norma ASTM D-4501, dicho método de ensayo se incorpora a la presente como referencia.
- 20
- 25 Las mediciones de la resistencia al cizallamiento de bloques de la muestra 16 entre los diversos sustratos se compara con las mediciones de la resistencia al cizallamiento de bloques de una composición de cianoacrilato comparativa del LOCTITE 435, in componente de plaquitas de grafito. Se ponen de manifiesto aumentos significativos en la resistencia al cizallamiento de bloques, con un aumento del 153 % en el caso de sustratos de policarbonato y un aumento del 43 % en el caso de sustratos de poli(cloruro de vinilo), si se compara con la misma composición de cianoacrilato sin ningún material de plaquitas de grafito.
- 30

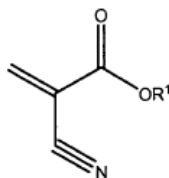
Ejemplo 4

- 35 Se ensaya la tenacidad a la fractura del modo siguiente. Se prepara una composición de cianoacrilato como muestra 17 incorporando un 1 % de plaquitas de grafito de pureza estándar (~97% de contenido de carbono, suministrado como producto comercial TG-679 por Graftech Industries Ltd., Cleveland, OH) a una composición adhesiva de cianoacrilato, LOCTITE 411, producto comercial suministrado por Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. Se prepara la composición de la muestra 17 añadiendo la cantidad indicada de material de plaquitas de grafito al componente cianoacrilato, agitando y calentando suavemente hasta que el material de plaquitas de grafito se haya dispersado de modo homogéneo en la composición. Se aplica la composición de la muestra 17 entre láminas de aluminio 7075 mordentado con ácido crómico y se ensaya para determinar la tenacidad de fractura con arreglo a la norma ASTM D-3433, este método de ensayo se incorpora a la presente como referencia. El ensayo implica una doble viga voladiza de aluminio, con una brecha de unión inducida de 0 milésimas de pulgada.
- 40

- 45 Se comparan las mediciones de la muestra 17 con las mediciones de tenacidad a la fractura de brecha cero de una composición comparativa de cianoacrilato de LOCTITE 411 sin material de plaquitas de grafito. Se demuestra un aumento significativo, del 111 %, en la tenacidad a la fractura si se compara con la misma composición de cianoacrilato sin ningún material de plaquitas de grafito.

REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar la tenacidad de una composición de cianoacrilato que consiste en incorporar un material de plaquitas de grafito a una composición de cianoacrilato antes de realizar la reticulación de la composición de cianoacrilato, dicha composición de cianoacrilato incluye uno o más refuerzos de caucho y el material de plaquitas de grafito está presente en la composición en una cantidad comprendida entre el 0,1 % en peso y el 2,0 % en peso, porcentaje referido al peso total de la composición de cianoacrilato.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el refuerzo de caucho se elige entre el grupo formado por (a) copolímeros de monómeros de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico y (iii) acetato de vinilo; (b) copolímeros de acrilato de metilo y etileno; (c) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tengan grupos ácido carboxílico reticulables, que después de formados estén sustancialmente libres de auxiliares de fabricación; y combinaciones de los mismos.
3. El método de la reivindicación 1 y/o 2, en el que el material de plaquitas de grafito presente una morfología de plaquita que tiene dimensiones de longitud y de anchura de 1 micra a 100 micras y tiene un grosor promedio inferior a 1 micra.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que el componente cianoacrilato contiene un compuesto representado en la fórmula:



- en la que R¹ significa un resto alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un resto alquenoilo de cadena lineal o de cadena ramificada, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquinilo de cadena lineal o de cadena ramificada, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto cicloalquilo sustituido o sin sustituir, un resto aralquilo sustituido o sin sustituir o cualquier resto arilo sustituido o sin sustituir.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en el que R¹ se elige entre el grupo formado por un resto metilo, un resto etilo, un resto n-propilo, un resto isopropilo, un resto n-butilo, un resto isobutilo, un resto pentilo, un resto hexilo, un resto alilo, un resto metalilo, un resto crotilo, un resto propargilo, un resto ciclohexilo, un resto bencilo, un resto fenilo, un resto cresilo, un resto 2-cloroetilo, un resto 3-cloropropilo, un resto 2-clorobutilo, un resto trifluoretilo, un resto 2-metoxietilo, un resto 3-metoxibutilo, un resto 2-etoxietilo y combinaciones de los mismos.
6. Un método para unir dos o más sustratos, que consiste en los pasos siguientes:
- proporcionar por lo menos dos sustratos;
dispensar sobre una superficie de uno o de los dos sustratos, que serán por lo menos dos, una composición adhesiva de cianoacrilato, formada por:
- (a) por lo menos un componente cianoacrilato;
(b) del 0,1 % al 2,0 % en peso de un material de grafito y
(c) uno o más refuerzos de tipo caucho, elegidos entre el grupo formado por (a) copolímeros de monómeros de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico y (iii) acetato de vinilo; (b) copolímeros de acrilato de metilo y etileno; (c) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tengan grupos ácido carboxílico reticulables, que después de formados estén sustancialmente libres de auxiliares de fabricación; y combinaciones de los mismos;
- poner en contacto las superficies de por lo menos dos sustratos que tengan sobre ellas la composición adhesiva de cianoacrilato; y
- exponer la composición de cianoacrilato a condiciones de reticulación (curado), en las que el cianoacrilato reticulado presenta una o más de las características siguientes: mejor resistencia al pelado, mejor resistencia

al cizallamiento de bloques, mejor tenacidad de fractura y mejor resistencia a los factores medioambientales, si se compara con una composición adhesiva similar de cianoacrilato sin el material de plaquitas de grafito.

- 5
7. El método de la reivindicación 6, en el que la composición incluye aprox. el 0,1 % en peso de material de plaquitas de grafito y en el que la composición reticulada posee más del 50 % de aumento en resistencia al pelado, si se compara con una composición similar de cianoacrilato que no incluya ningún material de plaquitas de grafito.
8. El método de la reivindicación 6, en el que la composición incluye aprox. un 1,0 % en peso de material de plaquitas de grafito y en el que la composición reticulada posee más del 40 % de aumento en resistencia al cizallamiento de bloques, si se compara con una composición similar de cianoacrilato que no incluya ningún material de plaquitas de grafito.
- 10
9. El método de la reivindicación 6, en el que la composición incluye aprox. un 1,0 % en peso de material de plaquitas de grafito y en el que la composición reticulada posee más del 100 % de aumento en tenacidad a la fractura, si se compara con una composición similar de cianoacrilato que no incluya ningún material de plaquitas de grafito.
- 15
10. El método de las reivindicaciones 6, 8 y/o 9, en el que la composición incluye aprox. un 1,0 % en peso de material de plaquitas de grafito y en el que la composición reticulada posee más del 20 % de aumento en resistencia al cizallamiento solapado después de exponerse a condiciones de envejecimiento medioambiental, si se compara con una composición similar de cianoacrilato que no incluya ningún material de plaquitas de grafito.