(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 385 338**

(51) Int. Cl.:
C09J 4/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05786881 .2**
(96) Fecha de presentación: **27.09.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1807476**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

(54) Título: **Composiciones de cianoacrilato resistentes al choque**

(30) Prioridad:
01.11.2004 US 623906 P
03.05.2005 US 119703

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.07.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.07.2012

(73) Titular/es:
LOCTITE (R & D) LIMITED
TALLAGHT BUSINESS PARK, WHITESTOWN
TALLAGHT, DUBLIN 24, IE

(72) Inventor/es:
MCDONNELL, Patrick F.;
KELLY, Ruth A.;
LAMBERT, Robert J. y
TIERNEY, Fergal W.

(74) Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 385 338 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 resistentes al choque.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que contienen cianoacrilato que presentan por lo menos una de entre resistencia al choque y fuerza de adherencia mejoradas, a la vez que demuestran insensibilidad relativa en la superficie con respecto a establecer y mantener tiempos de encolado que son del orden de las composiciones de cianoacrilato comparables sin ácidos carboxílicos añadidos. Las composiciones incluyen, además del componente cianoacrilato, determinados ácidos carboxílicos.

Breve descripción de la tecnología relacionada

Las composiciones del adhesivo cianoacrilato son bien conocidas, y son muy utilizadas como adhesivos instantáneos de endurecimiento rápido, con una amplia variedad de utilizaciones. Véase H. V. Coover, D. W. Dreifus y J. T. O'Connor, "Cyanoacrylate Adhesives" en *Handbook of Adhesives*, 27, 463-77, I. Skeist, ed., Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 3ª ed. (1990). Véase también G. H. Millet "Cyanocrylate Adhesives" en *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*, S. R. Harsthorn, ed., Plenum Press, Nueva York, págs. 249-307 (1986).

No obstante, se han utilizado varias técnicas para mejorar más los tiempos de encolado de dichas composiciones adhesivas para determinadas aplicaciones en las que es importante poder sujetar un sustrato a otro rápidamente, a la vez que permitir desarrollar la fuerza de adherencia a lo largo del tiempo. Además, los sustratos construidos de determinados materiales han demostrado en el pasado ser difíciles de adherirse, independientemente de la aplicación a la que se colocan el adhesivo y el sustrato.

Para combatir estos problemas, Henkel Corporation [después Loctite Corporation, por lo menos en parte a través de su afiliada Henkel Loctite (Irlanda) Ltd. (después Loctite (Irlanda) Ltd.)] desarrolló una tecnología basada en los compuestos calixareno y oxacalixareno. Generalmente, la adición de dichos materiales a un cianoacrilato permite el encolado acelerado de los sustratos que van a adherirse. Véanse las patentes US nº 4.556.700, nº 4.622.414, nº 4.636.539, nº 4.695.615, nº 4.718.966 y nº 4.855.461.

Además de los compuestos de calixareno, Henkel Corporation desarrolló también tecnología basada en la adición de compuestos silacorona a composiciones adhesivas de cianoacrilato para acelerar el encolado. Por ejemplo, la patente US nº 4.906.317 (Liu) se refiere a composiciones de adhesivo de cianoacrilato que inlcuyen compuestos silacorona como aditivos para proporcionar tiempos de encolado y endurecimiento sustancialmente reducidos en sustratos desactivantes tales como la madera. Los compuestos silacorona se emplean preferentemente en cantidades de aproximadamente 0,1 a 5% en peso de la composición.

Henkel KGaA desarrolló tecnología basada en la adición de composiciones de ciclodextrinas en cianoacrilato para acelerar el encolado. En la patente US nº 5.312.864 (Wenz), se describe la aceleración de las propiedades de adherencia de una composición adhesiva de cianoacrilato añadiendo a la misma un derivado del grupo hidroxilo de una α, β- o γ-ciclodextrina, que es por lo menos parcialmente soluble en el cianoacrilato.

Se han investigado además otros métodos, tal como en la patente US nº 4.837.260 (Sato), en la que se describe la utilización de éteres corona en composiciones adhesivas de cianoacrilato.

Más recientemente, Loctite (R&D) Ltd. investigó otras maneras de acelerar el curado de composiciones adhesivas de cianoacrilato. En la patente US nº 6.294.629 (O'Dwyer), se proporciona una composición adhesiva de cianoacrilato con un primer componente acelerador seleccionado de entre calixarenos y oxicalixarenos, silacoronas, ciclodextrinas, éteres corona y combinaciones de los mismos; y un segundo componente acelerador seleccionado de entre di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.

Henkel Corporation desarrolló además una composición adhesiva de cianoacrilato, basada en un componente de cianoacrilato; y un componente acelerador que consta esencialmente de (i) calixarenos, oxicalixarenos o una combinación de los mismos, y (ii) por lo menos un éter corona, en el que la composición presenta una velocidad de encolado inferior a 20 segundos para adherir los dos sustratos, por lo menos uno de los cuales está realizado en un material seleccionado de entre acero, vidrio epoxi o madera de balso, como se describe en la patente US nº 6.475.331 (O'Connor).

Es conocida la utilización de determinados ésteres de ácidos carboxílicos como plastificantes para hacer que las composiciones de cianoacrilato presenten supuestamente una menor probabilidad de pegarse a la piel de los usuarios. Véase la patente del R.U. nº 2.268.503 (Toa Gosei) y la publicación de la solicitud de patente US nº 2001/0004655 (Takahashi).

La patente US nº 4.450.265 (Harris) se refiere a la utilización de anhídrido ftálico en cianoacrilatos a fin de mejorar la resistencia a la humedad y/o al calor.

La patente alemana nº 24 29 070 da a conocer la utilización de anhídrido itacónico como aditivo en composiciones de cianoacrilato de alquilo y alilo para comunicar mejor resistencia al calor a las uniones adhesivas formadas.

La patente US nº 3.832.334 da a conocer la utilización de anhídrido maleico y derivados del mismo como aditivos en composiciones de cianoacrilato de alquilo para comunicar mejor resistencia al calor a las uniones adhesivas formadas.

La patente japonesa nº 78 110 635 da a conocer la utilización de ésteres de hidroxialquilo e hidroxihaloalquilo de ácidos carboxílicosα, β -insaturados como aditivos en composiciones de cianoacrilato de alquilo para comunicar mejor resistencia al calor a las uniones adhesivas formadas.

Sin embargo, la utilización de ácidos (ésteres de ácido no carboxílico como se describió anteriormente en el párrafo anterior) se sabe generalmente que retarda la velocidad de endurecimiento (o encolado) de cianoacrilatos y por lo tanto su utilización en dichas composiciones está normalmente limitada a cantidades muy pequeñas con el único propósito de estabilización frente a la polimerización prematura.

No obstante, la patente japonesa nº 77 80 336 da a conocer la utilización de ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos como aditivos en composiciones de cianoacrilato de etilo para comunicar mejor resistencia al choque a las uniones adhesivas formadas.

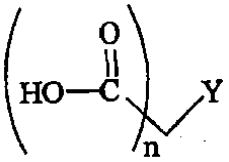
Y la patente japonesa nº 77 78 933 da a conocer la utilización de ácidos policarboxílicos aromáticos y sus anhídridos como aditivos en composiciones de cianoacrilato de etilo para comunicar mejor resistencia al choque a las uniones adhesivas formadas.

A pesar de existencia de la patente JP nº 77 80 336 y la patente JP nº 77 78 933, ni parece que muestren mejor resistencia al choque ni a la fuerza de adherencia, mientras que se mantiene el nivel de velocidades de encolado observadas en las composiciones comparables de cianoacrilato.

Por lo tanto, no obstante el estado de la tecnología, sería deseable proporcionar tecnologías alternativas para mejorar la resistencia al choque y/o las fuerzas de adherencia conseguidas con las composiciones de cianoacrilato, a la vez que sin poner en peligro la velocidad de encolado de los cianoacrilatos a los sustratos, y proporcionar una composición de cianoacrilato con mejor resistencia al choque cuando endurece.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición a base de cianoacrilato que incluye además del componente de cianoacrilato, un componente acelerador y un ácido carboxílico seleccionado de entre los que presentan la estructura siguiente:



en la que Y es un enlace directo, una unidad de metileno, una unidad de etileno, una unidad de propileno, una unidad de etenileno o una unidad de propenileno, o forma parte de una estructura con anillo aromático, con o sin grupos funcionales hidroxilo; y n es 2 a 4.

Más específicamente, la invención proporciona un procedimiento de mejora de por lo menos una de las propiedades físicas siguientes: resistencia al choque o fuerza de adherencia de una composición de cianoacrilato endurecida sin poner en peligro la velocidad de encolado en comparación con una composición de cianoacrilato sin el ácido carboxílico. El procedimiento incluye las etapas siguientes:

proporcionar por lo menos dos sustratos;

proporcionar una composición que contiene cianoacrilato, que incluye además del componente de cianoacrilato, un componente acelerador y el ácido carboxílico descrito en el párrafo anterior;

aplicar la composición de cianoacrilato a por lo menos uno de los sustratos;

y
pegar los sustratos y mantenerlos en su sitio durante un tiempo suficiente que permita que endurezca la composición de cianoacrilato.

El ácido carboxílico puede seleccionarse de entre uno o más de ácido cítrico y su monohidrato, ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico (o ácido trimelítico), ácido hemimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, ácido glutárico, ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico, anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico, ácido 1,2,3-propeno tricarboxílico (o ácido aconítico), ácido 1,2,3-propano tricarboxílico (ácido tricarbalílico), ácido 1,2,3-benceno tricarboxílico hidratado y combinaciones de los mismos.

La inclusión de uno o más de estos ácidos carboxílicos en una composición de cianoacrilato proporciona para por lo menos una de las propiedades mejoradas de resistencia al choque y/o fuerza de adherencia en los productos endurecidos de la misma, a la vez que conserva las velocidades de encolado observadas en las composiciones comparables de cianoacrilato sin ácido añadido a través de una variedad de sustratos son particularmente atractivos para los productos ensamblados para el usuario final en los mercados de productos para el consumidor que están sometidos a extensa manipulación y desgraciadamente en disminución.

El descubrimiento de la invención descrita en la presenta memoria también hace a la composición de la invención particularmente útil de manera insensible al sustrato, sin sacrificar el período de conservación y otras propiedades deseables.

La presente invención se refiere también a un procedimiento que consiste en pegar dos sustratos utilizando las composiciones de la invención. El procedimiento incluye aplicar a al menos uno de los sustratos una composición como la descrita anteriormente, y a continuación pegar los sustratos.

Además, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de las composiciones de la invención.

La invención se comprenderá en su totalidad leyendo el apartado siguiente titulado “Descripción detallada de la invención”.

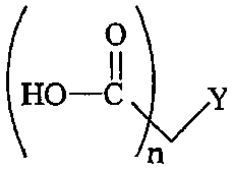
Breve descripción de las figuras

La figura 1 presenta un diagrama comparativo de las muestras nº 45 y nº 46 comparadas con una referencia (muestra nº 51) en relación con la resistencia al choque.

La figura 2 presenta un diagrama comparativo de las muestras nº 45 y nº 46 en comparación con una referencia (muestra nº 51) en relación con la fuerza de adherencia sobre sustratos de aluminio y de acero dulce.

Descripción detallada de la invención

Como se mencionó anteriormente, la presente invención se refiere a una composición a base de cianoacrilato, que incluye además del componente cianoacrilato, un ácido carboxílico seleccionado de los que tienen la estructura siguiente:



en la que Y es un enlace directo, una unidad de metileno, una unidad de etileno, una unidad de propileno, una unidad de etenileno o una unidad de propenileno, o forma parte de una estructura con anillo aromático, con o sin grupos funcionales hidroxi; y n es de 2 a 4.

Más específicamente, la invención proporciona un procedimiento de mejora de por lo menos una de las propiedades físicas siguientes: resistencia al choque o fuerza de adherencia de una composición de cianoacrilato curada. El procedimiento incluye la etapa que consiste en proporcionar una composición a base de cianoacrilato, que incluye además del componente de cianoacrilato, un componente acelerador y un ácido carboxílico descrito en el párrafo anterior.

El ácido carboxílico puede seleccionarse de entre uno o más de ácido cítrico y su monohidrato, ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico (o ácido trimelítico), ácido hemimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, ácido glutárico, ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico, anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico, ácido 1,2,3-propeno tricarboxílico (o ácido aconítico), ácido 1,2,3-propano tricarboxílico (ácido tricarbalílico), ácido 1,2,3-benceno tricarboxílico hidratado y combinaciones de los mismos.

El ácido carboxílico seleccionado debería tener una solubilidad apreciable en el cianoacrilato seleccionado a temperatura ambiente y como tal puede utilizarse en una cantidad de 5 ppm a 5000 ppm.

La tabla siguiente presenta el número de grupos ácido y los respectivos pKa.

Ácido	**Número de grupos ácidos**	**CAS nº**	**pKa**			
			1	**2**	**3**	**4**
Ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico	4	1703-58-8	3,25	4,51	5,02	6,54
Ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico	4	89-05-4	1,87	2,71	4,97	5,80
Ácido cítrico	3	77-92-9	2,93	4,23	5,09	16,13
Ácido cítrico monohidratado	3	5949-29-1	2,93	4,23	5,09	16,13
Ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico	3	528-44-9	2,84	3,83	5,20	-
Anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico	3	552-30-7	3,33	-	-	-
Ácido 1,2,3-propeno tricarboxílico	3	4023-65-8	2,97	4,34	4,99	-
Ácido 1,2,3-propano tricarboxílico	3	99-14-9	4,31	4,82	5,21	-
Ácido 1,2,3-benceno tricarboxílico hidratado	3	36362-97-7	2,52	4,00	6,12	-
Ácido pirúvico	1	127-17-3	2,65	-	-	-

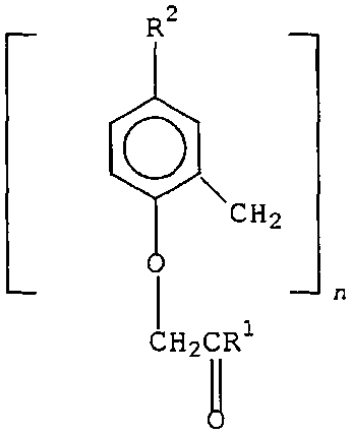
El componente cianoacrilato incluye monómeros de cianoacrilato que pueden seleccionarse con una gran cantidad de sustituyentes tales como los representados por $H_2C=C(CN)-COOR$, en la que R se selecciona de entre los grupos alquilo C_{1-15}, alcoxialquilo, cicloalquilo, alquenilo, aralquilo, arilo, alilo y haloalquilo. Es deseable que el monómero de cianoacrilato se seleccione de entre cianoacrilato de metilo, etil-2-cianocrilato, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos de butilo (tal como n-butil-2-cianoacrilato), cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de β-metoxietilo y combinaciones de los mismos. Una particularmente deseable es el etil-2-cianoacrilato.

El componente cianoacrilato debería estar incluido en las composiciones en una cantidad dentro del intervalo desde aproximadamente 50% a aproximadamente 99,98% en peso, siendo deseable el intervalo de aproximadamente 90% a 99% en peso, y siendo particularmente deseable aproximadamente 95% en peso de la composición total.

Pueden incluirse también uno o más aceleradores en la composición. Dichos aceleradores pueden seleccionarse de entre calixarenos y oxacalixarenos, silacoronas, éteres corona, ciclodextrinas, di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.

Se conocen muchos calixarenos y oxacalixarenos, y están descritos en la bibliografía de patentes. Véase por ejemplo las patentes US nº 4.556.700, nº 4.622.414, nº 4.636.539, nº 4.695.615, nº 4.718.966 y nº 4.855.461, cuyas descripciones se incorporan expresamente en la presente memoria como referencia.

Por ejemplo, en cuanto a los calixarenos, son útiles los que tienen la estructura V en la presente memoria:

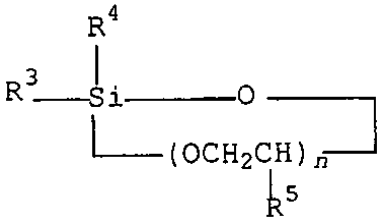


en la que R^1 es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido, R^2 es H o alquilo; y n es 4, 6 u 8.

Un calixareno particularmente deseable es el tetrabutil tetra [2-etoxi-2-oxoetoxi]calix-4-areno ("TBTEOCA").

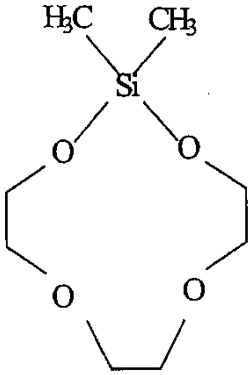
Se conocen hospedadores de éteres corona. Por ejemplo, los ejemplos que pueden utilizarse en la presente memoria, bien individualmente o en combinación, o en combinación con otros primeros aceleradores incluyen 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, diciclohexil-18-corona-6, diciclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-naftol-15-coroba-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metil-benzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-metilbenzo-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-oxígeno-20-corona-7. Véase la patente US nº 4.837.260 (Sato), cuya descripción está incorporada expresamente en la presente memoria como referencia.

De las silacoronas, de nuevo se conocen muchas y se describen en la bibliografía. Por ejemplo, una silacorona típica puede estar representada en la siguiente estructura (VI):

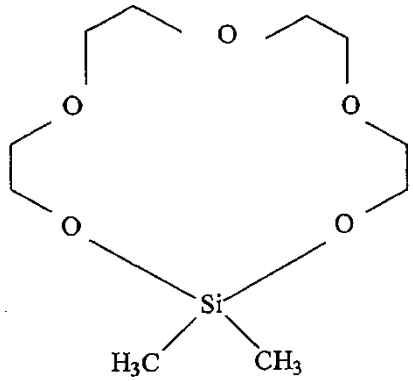


en la que R^3 y R^4 son grupos orgánicos que no originan polimerización del monómero de cianoacrilato, R^5 es H o CH_3 y n es un número entero entre 1 y 4. Ejemplos de grupos R^3 y R^4 adecuados son los grupos R, los grupos alcoxi, tal como los grupos metoxi y ariloxi, tal como fenoxi. Los grupos R^3 y R^4 pueden contener halógeno u otros sustituyentes, siendo un ejemplo trifluoropropilo. Sin embargo, los grupos no adecuados como los grupos R^4 y R^5 son grupos básicos, tales como amino, amino sustituido y alquilamino.

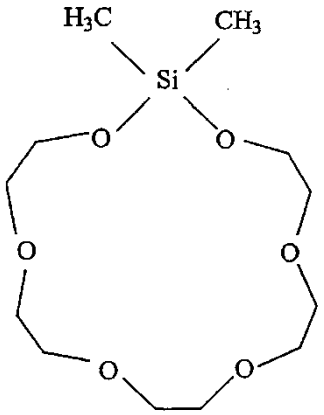
Los ejemplos específicos de compuestos silacorona útiles en las composiciones de la invención incluyen:



dimetilsila-11-corona-4 (VII);



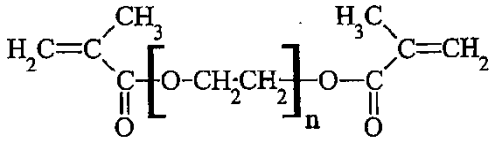
dimetilsila-14-corona-5 (VIII);



y dimetilsila-17-corona-6 (IX). Véase por ejemplo la patente US nº 4.906.317 (Liu), cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia.

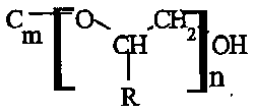
Pueden utilizarse muchas ciclodextrinas en relación con la presente invención. Por ejemplo, las descritas y reivindicadas en la patente US nº 5.312.864 (Wenz), cuya descripción está expresamente incorporada en la presente memoria como referencia, como derivados del grupo hidroxilo de una α, β o γ-ciclodextrina que es por lo menos parcialmente soluble en el cianoacrilato serían elecciones apropiadas para su utilización en la presente memoria como primer componente acelerador.

Por ejemplo, di(met)acrilatos de poli(etilenglicol) adecuados para su utilización en la presente memoria incluyen ahí dentro la estructura X siguiente:



en la que n es mayor de 3, tal como dentro del intervalo de 3 a 12, siendo n 9 particularmente deseable. Los ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA, (en el que n es aproximadamente 4) PEG 400 DMA (en el que n es aproximadamente 9), PEG 600 DMA (en el que n es aproximadamente 14 y PEG 800 DMA (en el que n es aproximadamente 19), en el que el número (por ejemplo 400) representa el peso molecular medio de la parte glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato, expresados en gramos/mol (es decir 400 g/mol). Un PEG DMA particularmente deseable es el PEG 400 DMA.

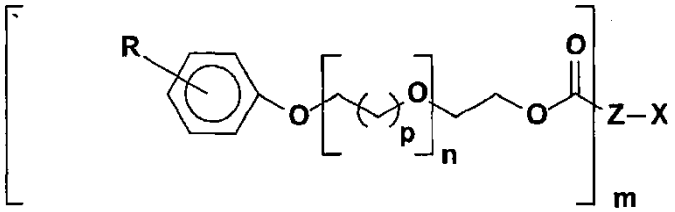
Y de los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que pueden emplearse), pueden seleccionarse los apropiados de los que tienen la estructura XI:



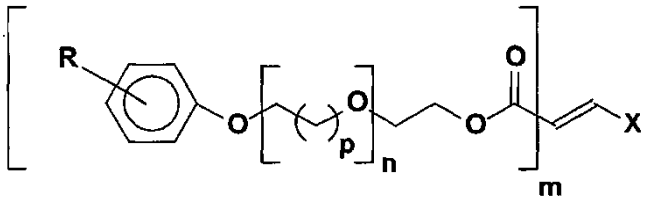
en la que C_m puede ser una cadena de alquilo o alquenilo lineal o ramificada, m es un número entero entre 1 y 30, tal como de 5 a 20, n es un número entero de 20 a 30, tal como de 5 a 15 y R puede ser H o alquilo, tal como alquilo C_1-6.

Los ejemplos disponibles en el mercado de los materiales con estructura XI incluyen los ofrecidos con la denominación comercial DEHYDOL de Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Dusseldorf, Alemania, tal como DEHYDOL 100.

Además, los aceleradores comprendidos dentro de la estructura

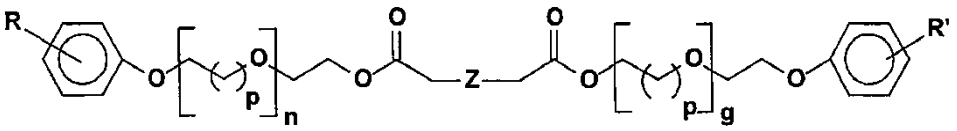


XII, en la que R es hidrógeno, alquilo, alquiloxi, tioéteres de alquilo, haloalquilo, ácido carboxílico y ésteres de los mismos, ácidos sulfínico, sulfónico y sulfuroso y ésteres, ácidos fosfínico, fosfónico y fosforoso y ésteres de los mismos, X es un enlace hidrocarbilo alifático o aromático, que puede estar sustituido por oxígeno o azufre, Z es un enlace sencillo o doble y n es de 1 a 12, m es de 1 a 4 y p es de 1 a 3, tal como



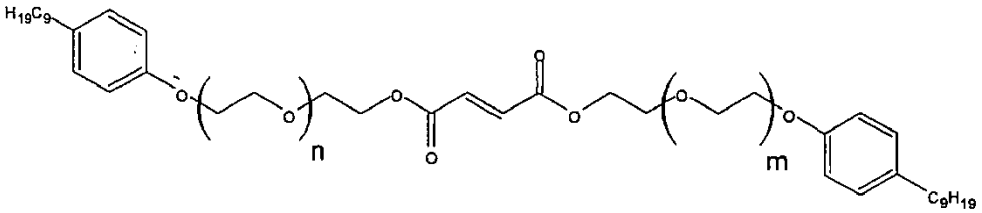
XIII, puede ser útil también.

Por ejemplo, una clase química particularmente deseable comprendida por estas estructuras es



XIV, en la que R, Z, n y p son como se definieron anteriormente, y R' es el mismo que R, y g es el mismo que n.

Un producto químico particularmente deseable dentro de esta clase como componente acelerador es



XV, en la que n y m combinados son mayores o iguales a 12.

El acelerador debería estar incluido en las composiciones en una cantidad dentro del intervalo desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso, siendo deseable dentro del intervalo entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5% en peso, y siendo particularmente deseable aproximadamente 0,4% en peso de la composición total.

Pueden incluirse aditivos adicionales en las composiciones de la invención para proporcionar propiedades físicas adicionales, tales como estabilidad al almacenaje, flexibilidad, tixotropía, mejoradas, aumento de viscosidad, color, dureza mejorada y resistencia aumentada a la degradación térmica. Dichos aditivos por lo tanto pueden seleccionarse de entre estabilizantes de radicales libres, estabilizantes aniónicos, agentes gelificantes, espesantes [tales como metacrilato de polimetilo ("PMMA")], agentes que comunican tixotropía (tales como la sílice pirógena), colorantes, endurecedores, aditivos de resistencia al calor, plastificantes y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la invención, está previsto un procedimiento de pegado de dos sustratos. El procedimiento incluye aplicar a por lo menos uno de los sustratos una composición de cianoacrilato como se describió anteriormente, y después unir los sustratos durante un tiempo suficiente que permita que pegue el adhesivo. En muchas aplicaciones, los sustratos deberían fijarse en menos de 30 segundos, y dependiendo del sustrato en por lo menos 1 a 3 segundos.

En un aspecto adicional de la invención, está previsto un procedimiento de pegado de dos sustratos. El procedimiento incluye aplicar las composiciones a por lo menos uno de los sustratos y juntar los sustratos durante un tiempo suficiente que permita que se pegue la composición.

Las composiciones de la invención pueden utilizarse también en una forma de dos componentes, en la que el ácido carboxílico se aplica a una superficie de uno o ambos sustratos en forma de solución o dispersión en un disolvente orgánico muy volátil, tal como acetona o alcohol isopropílico, y después se aplica cianoacrilato sobre ésta, y los sustratos se acoplan.

Estos aspectos de la invención se ilustrarán con mayor detalle en los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Se preparó en estos ejemplos una variedad de formulaciones en tanto por ciento en peso (a menos que se indique lo contrario en ppm) para evaluar su tiempo de encolado, fuerza de adherencia, periodo de conservación y resistencia al choque en una variedad de sustratos. Las muestras se prepararon mezclando los constituyentes en cualquier orden durante un periodo suficiente para asegurar la homogeneidad sustancial de los constituyentes. Normalmente, resultan suficiente aproximadamente 30 minutos, dependiendo desde luego de la identidad y cantidad de los constituyentes utilizados.

Ejemplo 1

Los ácidos presentados en la tabla 1 se añadieron a cianoacrilato de etilo a una concentración de 0,1% para preparar cuatro formulaciones diferentes. Se incluyó como referencia otra formulación sin ácido añadido.

Las formulaciones se utilizaron para pegar muestras para ensayo de cizallamiento por tracción construidas de acero dulce o aluminio, que se pegaron por triplicado. Las probetas de ensayo tenían dimensiones de 100 x 25 mm y se limpiaron y desengrasaron antes de su utilización. Las probetas de cizallamiento por tracción se solaparon en sus centros para formar un montaje en forma de cruz con un área solapada de 25 mm x 25 mm. Cada una de las formulaciones, se aplicó a una cara de una de las probetas de cizallamiento por tracción utilizando solamente la cantidad mínima de adhesivo para humedecer toda la superficie de solapamiento. Las probetas para cizallamiento por tracción se sujetaron con seguridad y se dejaron endurecer a temperatura ambiente durante 48 horas y 168 horas.

Se determinó la resistencia al choque de los montajes para cizallamiento por tracción pegados formados de este modo dejando caer los montajes para cizallamiento por tracción pegados desde una altura de un metro sobre una superficie de hormigón de modo que la parte plana de una de las probetas de cizallamiento por tracción hizo el choque inicial con el hormigón más bien con un borde del mismo. Los montajes para cizallamiento por tracción se dejaron caer repetidamente hasta que se observó que se producía un fallo por rotura de la unión. Por lo tanto, el número de veces que se dejó caer el montaje pegado y se mantuvo la unión se registraron como medida de resistencia al choque.

Tabla 1

Muestra nº	**Identidad del ácido**	**Resistencia al choque (nº de caídas)**			
		Acero dulce		**Aluminio**	
		48 horas de curado	168 horas de curado	48 horas de curado	168 horas de curado
1 Comparativa	Ácido pirúvico	13	13	50+	50+

2	Anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico	12	17	14	12
3	Ácido 1,2,3-propano tricarboxílico	12	9	50	21
4	Ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico	16	17	17	70+
5	Referencia	1	1	1	1

Como puede apreciarse, el montaje de cizallamiento por tracción pegado con la referencia (sin ácido añadido) , se rompió en su línea de unión después de sólo una caída independientemente de la forma del material con el que se construyó el montaje de cizallamiento por tracción, mientras que los montajes de cizallamiento por tracción pegados con alguna de las cuatro formulaciones preparadas con los ácidos presentados presentaban una mejora evidente, si los montajes de cizallamiento por tracción estaban construidos de acero dulce o si los datos se recogían después de dos o siete días de endurecimiento.

Ejemplo 2

Se espesó cianoacrilato de etilo hasta una viscosidad de 100 mPa utilizando polimetacrilato de metilo ("PMMA") en polvo. Se añadió un acelerador de calixareno a una concentración de 5%. Los ácidos presentados en la tabla 2 se añadieron a continuación a concentraciones de 500 ppm y 1000 ppm. Las formulaciones resultantes se utilizaron a continuación para construir montajes pegados de acero dulce en los que se ensayó la resistencia al choque como se resume en el ejemplo 1. El tiempo de endurecimiento antes del experimento fue de 24 horas.

Tabla 2

Muestra nº	**Identidad del ácido**	**Resistencia al choque (nº de caídas)**			
		500 ppm de ácido		**1000 ppm de ácido**	
		Acero dulce	Aluminio	Acero dulce	Aluminio
6 Comparativa	Ácido pirúvico	14	8	13	57
7	Ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico	20	30+	9	75+
8	Anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico	16	2	12	17
9	Ácido 1,2,3-propano tricarboxílico	17	3	12	5
10	Ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico	34	1	27	7
11	Ácido 1,2,3-propano tricarboxílico	15	14	7	64+
12	Referencia	1	1	1	1

Como puede apreciarse, el montaje de cizallamiento por tracción pegado con la referencia (sin ácido añadido), se rompió en su línea de unión después de sólo una caída independientemente del material del que estaba construido el montaje de cizallamiento por tracción, mientras que los montajes de cizallamiento por tracción pegados con alguna de las seis formulaciones preparadas con los ácidos listados presentaban una mejora evidente, si los montajes de cizallamiento por tracción se construían de acero dulce o aluminio y si con 500 ppm o 1.000 ppm de ácido, excepto para el ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico con el que no se observó ninguna ventaja a la concentración de 500 ppm en los montajes de cizallamiento por tracción de aluminio.

Ejemplo 3

Se prepararon formulaciones de adhesivo añadiendo ácido pirúvico a (A) cianoacrilato de etilo sin espesar a concentraciones de 10, 50, 100, 250 y 1000 ppm y (B) cianoacrilato de etilo espesado a una viscosidad 100 mPa utilizando PMMA en polvo y que contenía además un acelerador de calixareno a una concentración de 0,5%. Se prepararon formulaciones similares utilizando ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico a concentraciones de 50 y 100 ppm en cianoacrilato de etilo espesado que contenía un acelerador de calixareno a una concentración de 0,5%. Estas formulaciones se resumen en la tabla 3. Dos formulaciones de referencia (muestras nº 13 y nº 19) que no contenían ácido añadido se incluyeron en cada caso. Las formulaciones resultantes se utilizaron a continuación para construir montajes pegados de cizallamiento por tracción de acero dulce, que se evaluaron (por triplicado) para la resistencia al choque como se resume en el ejemplo 1. El tiempo de endurecimiento antes del ensayo fue de 24 horas. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Muestra nº	**Formulación de adhesivo**	**Resistencia al choque (nº de caídas)**			
		Serie 1	Serie 2	Serie 3	Media
13	Referencia (sin espesar)	1	1	0	1
14	+ 10 ppm de ácido pirúvico (sin espesar)	1	1	0	1
15	+ 50 ppm de ácido pirúvico (sin espesar)	1	1	0	1
16	+ 100 ppm de ácido pirúvico (sin espesar)	4	4	2	3
17	+ 250 ppm de ácido pirúvico (sin espesar)	15	12	10	12
18	+ 1000 ppm de ácido pirúvico (sin espesar)	18	15	8	14
19	Referencia (espesada + calixareno)	1	1	0	1
20	+ 10 ppm de ácido pirúvico (espesado + calixareno)	12	8	7	9
21	+ 100 ppm de ácido pirúvico (espesado + calixareno)	11	9	7	9
22	+ 250 ppm de ácido pirúvico (espesado + calixareno)	22	16	14	17
23	+ 50 ppm de ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico (espesado + calixareno)	18	17	13	16
24	+ 100 ppm de ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico (espesado + calixareno)	34	16	16	22
25	+ Mezcla de 50 ppm de ácido pirúvico y 50 ppm de ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico (espesado + calixareno)	17	16	16	16

Ejemplo 4

Se prepararon dos formulaciones adicionales y se ensayaron de la forma siguiente.

Formulación A: Se disolvió PMMA (6%) en cianoacrilato de etilo calentado a una temperatura de 65ºC durante un periodo de 30 minutos con agitación constante, para dar una formulación espesada con una viscosidad de 100 mPa. Se añadió acelerador de calixareno a una concentración de 0,4%.

Formulación B: Se disolvió PMMA (6%) en cianoacrilato de etilo calentado a una temperatura de 65ºC durante un periodo de 30 minutos con agitación constante, para dar una formulación espesada con una viscosidad de 100 mPa. Se añadieron dos aceleradores: calixareno (0,2%) y dimetacrilato de polietilenglicol 400 (0,4%). Se añadió también como plastificante triacetato de glicerol (12% p/p).

Se añadió ácido cítrico tanto a la formulación A como a la B a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm. Las formulaciones resultantes se utilizaron a continuación para construir montajes de cizallamiento por tracción pegados de cada uno de acero dulce y aluminio, que se ensayaron por triplicado para la resistencia al choque como se resumió anteriormente en el ejemplo 1. El tiempo de endurecimiento antes del experimento fue de 72 horas. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Muestra nº	**Formulación de adhesivo**	**Resistencia al choque (nº de caídas)**							
		Acero dulce				**Aluminio**			
		Serie 1	**Serie 2**	**Serie 3**	**Media**	**Serie 1**	**Serie 2**	**Serie 3**	**Media**
26	Formulación A de referencia	1	1	1	1	1	1	1	1
27	+10 ppm de ácido cítrico	10	13	15	13	4	5	7	5
28	+25 ppm de ácido cítrico	8	11	13	11	20	35	50+	35+
29	+50 ppm de ácido cítrico	10	10	15	12	50+	50+	50+	50+
30	+100 ppm de ácido cítrico	14	15	22	17	50+	50+	50+	50+
31	Formulación B de referencia	1	1	1	1	1	1	1	1
32	+10 ppm de ácido cítrico	2	2	6	3	10	3	4	6
33	+25 ppm de ácido cítrico	3	3	4	3	19	25	26	23
34	+50 ppm de ácido cítrico	5	14	17	12	50+	50+	50+	50+
35	+100 ppm de ácido cítrico	10	10	15	12	50+	50+	50+	50+

Como puede apreciarse, los montajes de cizallamiento por tracción pegados con la muestra nº 26 o nº 31 (formulaciones de referencia) se rompieron en la línea de unión después de sólo una caída, mientras que los montajes de cizallamiento por tracción pegados con alguna de las ocho formulaciones preparadas con los ácidos

presentados (muestras nº 27 a nº 30 y nº 32 a nº 35) presentaron mejora, independientemente de si los montajes de cizallamiento por tracción se construían de acero dulce o de aluminio.

Aumentando la concentración de ácido cítrico en estas muestras presentaban un aumento en la resistencia al choque en los intervalos evaluados.

En estas muestras se evaluó también la resistencia de la unión al cizallamiento por tracción en montajes de muestras de cizallamiento por tracción de acero dulce chorreados con arena y también en montajes de muestras de cizallamiento por tracción de aluminio desengrasados. Todas las muestras de cizallamiento por tracción tenían dimensiones de 100 x 25 mm y el área de unión solapada era de 25 x 12,5 mm^2. Los montajes se prepararon aplicando la formulación a una superficie de una muestra de cizallamiento por tracción, construyendo la otra muestra de cizallamiento por tracción con ésta y completando la unión inmediatamente. Los montajes se almacenaron a continuación a temperatura ambiente durante 48 horas para permitir el endurecimiento. La fuerza de adherencia de cizallamiento por tensión se midió a continuación a temperatura ambiente utilizando un medidor de tensión Instron con una velocidad de la cruceta de 2 mm/minuto.

Tabla 5

Muestra nº	**Formulación de adhesivo**	**fuerza de adherencia (N/mm^2)**							
		Acero dulce GB				**Aluminio**			
		Serie 1	**Serie 2**	**Serie 3**	**Media**	**Serie 1**	**Serie 2**	**Serie 3**	**Media**
26	Formulación A de referencia	20,85	21,0	20,85	20,9	1,96	3,94	3,84	3,24
27	+10 ppm de ácido cítrico	21,69	21,56	21,59	21,6	2,45	6,03	6,16	4,88
28	+25 ppm de ácido cítrico	23,3	21,62	22,9	22,6	15,13	11,74	13,22	13,26
29	+50 ppm de ácido cítrico	24,91	25,65	24,76	25,1	16,97	18,17	21,0	18,71
30	+100 ppm de ácido cítrico	24,79	24,29	24,38	24,5	16,64	15,17	15,15	15,66
31	Formulación B de referencia	15,16	16,41	16,56	16,1	3,49	4,68	4,12	4,09
32	+10 ppm de ácido cítrico	17,37	16,93	17,84	17,4	4,85	5,14	4,86	4,95
33	+25 ppm de ácido cítrico	20,38	19,33	20,13	20,0	11,75	11,67	14,2	12,56
34	+50 ppm de ácido cítrico	20,13	23,0	23,04	22,0	14,98	16,76	16,15	15,96
35	+100 ppm de ácido cítrico	20,67	21,17	22,58	21,5	18,8	17,96	16,95	17,9

Como puede apreciarse, los montajes de cizallamiento por tracción pegados con la muestra nº 26 o la nº 31 (formulaciones de referencia) presentaban fuerzas de unión menores en uno de los dos montajes de cizallamiento por tracción en comparación con cualquiera de las ocho formulaciones preparadas con los ácidos presentados (muestras nº 27 a nº 30 y nº 32 a nº 35).

Mientras que algunas de las mediciones de resistencia al choque no presentaban una tendencia de mejora evidente, la evaluación de la fuerza de adherencia presenta una serie mucho más constante de datos mejorados para las composiciones de la invención en relación con las formulaciones de referencia.

Además, aunque la inclusión de aceleradores se aprecia que disminuye la fuerza de adherencia en relación con las formulaciones de referencia, la inclusión del ácido vuelve a aumentar la fuerza de adherencia a los niveles observados sin el acelerador.

Ejemplo 5

Se prepararon seis formulaciones (muestras nº 36 a nº 41) de cianoacrilato de etilo, y en cada una de ellas se disolvió ácido cítrico a una concentración en el intervalo de 30 a 100 ppm. Se añadió espesante PMMA para dar viscosidades comprendidas en el intervalo de 50 a 150 mPa. Se preparó también una formulación de referencia sin ácido cítrico (muestra nº 42).

Se determinó la resistencia al choque en muestras por cizallamiento por tracción de acero y aluminio y las fuerzas de unión en muestras de aluminio de cizallamiento por tracción después de 24 horas de endurecimiento a

temperatura ambiente para cada muestra como se describió en los ejemplos anteriores.

Se determinó en cada caso el tiempo de encolado en las muestras de plástico ABS por cizallamiento, se midió como tiempo de endurecimiento en segundos para una unión de 625 mm^2 de área para soportar una masa de 3 kg. Se determinó el tiempo de encolado en papel de fotocopia de manera similar. Aunque las mejoras en el tiempo de encolado pueden determinarse normalmente por una disminución en la cantidad de tiempo necesario para conseguir la unión, en algunos casos un ligero aumento en el tiempo realmente se considera beneficioso, tal como cuando son deseables la alineación (o realineación) de la unión y la capacidad de reposición.

Se colocó una cantidad de 20 gramos de cada muestra en una botella de polietileno, se cerró la botella y a continuación se envejeció a una temperatura de 82ºC para determinar una medición del potencial de vida útil. Se examinaron las botellas a diario y se registró el número de días que la formulación permanecía fluida (sin gelificar). Un resultado comercialmente aceptable normalmente estaría comprendido entre 5 y 10 días.

Los resultados de estas evaluaciones se exponen en la tabla 6.

Tabla 6

Propiedad física	Muestra nº						
	36	**37**	**38**	**39**	**40**	**41**	**42**
Resistencia al choque – acero (nº de caídas)	11	11	12	9	12	15	1
Resistencia al choque – Al (nº de caídas)	20+	20+	20+	20+	20+	20+	1
fuerza de adherencia – Al (N/mm^2)	14,1	13,7	14,0	9,8	11,7	14,7	2,8
Tiempo de encolado – ABS (Segundos)	3-5	3-5	3-5	1-3	3-5	3-5	1-3
Tiempo de encolado – Papel de fotocopia (segundos)	1-3	1-3	1-3	1-3	1-3	3-5	1-3
Periodo de conservación a 80ºC (días)	21+	21+	21+	24+	24+	24+	24+
Concentración de ácido cítrico (ppm)	97,6	99,0	77,3	30,0	66,2	97,7	0,00

Ejemplo 6

Se prepararon las muestras 43 a 50 a base de cianoacrilato de etilo con cada uno de los ácidos presentados a continuación en la tabla 7, todos a una concentración de 0,02%, y un acelerador de calixareno a una concentración de 0,4%. Se incluyó una formulación de referencia sin ácidos añadidos (muestra nº 51).

Tabla 7

Muestra nº	Identidad del ácido
43	Ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico
44	Ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico
45	Ácido cítrico monohidratado
46	Ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico
47	Anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico
48	Ácido 1,2,3-propeno tricarboxílico
49	Ácido 1,2,3-propano tricarboxílico
50	1,2,3-benceno tricarboxílico hidratado
51	--

Estas muestras se utilizaron para preparar montajes pegados de muestras de ensayo en las que se evaluaron las propiedades físicas, tales como resistencia al choque (ensayo por caída), fuerza de adherencia y tiempo de encolado. Se determinó la resistencia al choque en muestras de acero dulce y aluminio después del curado de 48 horas a temperatura ambiente, como se vio en los ejemplos anteriores. Se evaluaron las fuerzas de unión (después de 24 horas de curado a temperatura ambiente) en muestras de cizallamiento por tracción de acero dulce chorreadas con arena (“GBMS") y en muestras de cizallamiento por tracción de aluminio desengrasadas. Se determinaron los tiempos de encolado en muestras de plástico de acrilonitrilo butadieno estireno (“ABS”) y muestras de madera de teca. El tiempo de encolado se define como el tiempo de curado en segundos para una unión de 625 mm^2 de área para soportar una masa de 3 Kg.

Como anteriormente, se determinó el período de conservación acelerado para cada muestra en botellas de polietileno selladas que contenían 20 gramos de muestras, cada una de las cuales se envejeció durante un período de 72 horas a una temperatura de 82ºC, las viscosidades de las muestras se midieron antes y después del envejecimiento y se calculó el porcentaje de cambio de viscosidad. Un porcentaje de cambio comprendido en el intervalo entre 0% y 100% se considera satisfactorio y se proyectaría a un período de conservación de por lo menos 1 año a temperatura ambiente.

Tabla 8

Muestra nº	Resistencia al choque (nº de caídas)		fuerza de adherencia (N/mm^2)		Tiempo de encolado (s)		Aumento de viscosidad @ 82ºC
	Aluminio	Acero	Aluminio	GBMS	ABS	Teca	
43	1	8	4,0	18,6	3-5	10-12	77%
44	33	10	10,0	20,0	3-5	10-12	Gelificado
45	78+	9	15,6	20,6	3-5	12-15	39%
46	100+	8	18,0	23,0	3-5	20-25	30%
47	1	8	6,4	22,0	1-3	10-12	44%
48	53	9	18,2	23,0	5-7	10-12	33%
49	2	8	12,0	20,4	3-5	10-12	35%
50	21	7	12,3	20,4	3-5	12-15	40%
51	0	2	2,5	17,8	1-3	10-12	25%

Por lo tanto, como se aprecia en los datos en la tabla 8, una composición de cianoacrilato que incluye un componente de cianoacrilato, un componente acelerador y un ácido que tiene dos o más grupos ácidos, cuando endurece demuestra por lo menos una mejora de 3,5 veces en la resistencia al choque cuando un par de muestras de cizallamiento por tracción de acero pegadas que se han dejado caer a tierra desde una distancia de un metro, mantiene su velocidad de encolado en el copolímero de aquilonitrilo-butabieno-estireno y teca, demuestra un aumento de 37,5% en la fuerza de adherencia en el aluminio, y mantiene la fuerza de adherencia en el acero dulce chorreado con arena, cuando se compara con una composición comparable de cianoacrilato sin el ácido.

Ejemplo 7

Se preparó una formulación de gel de cianoacrilato de etilo (formulación E, muestra nº 52) a partir de los componentes siguientes: PMMA (6%), sílice pirógena (5%), triacetato de glicerol (10%) y los aceleradores, calixareno (0,2%) y compuesto XV (0,4%). A partir de esta formulación, se prepararon las muestras nº 53 a nº 55 mediante adición de ácido cítrico en concentraciones comprendidas entre 50 y 200 ppm.

Se preparó también la formulación F (muestra nº 56) a partir de los componentes de la formulación E, con la excepción de que se omitió la sílice pirógena. A esta formulación se le añadió también ácido cítrico, a una concentración de 50 ppm, para crear la muestra nº 57.

Estas muestras se utilizaron para formar montajes pegados y se dejaron endurecer durante 24 horas. Se evaluó a continuación la resistencia al choque de cada muestra, cuyos resultados se publican a continuación en la tabla 9. Se prepararon montajes pegados y se ensayaron como se expone en el ejemplo 1.

Tabla 9

Muestra nº	Formulación de adhesivo	Resistencia al choque (nº de caídas)							
		Acero dulce				Aluminio			
		Serie 1	Serie 2	Serie 3	Media	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Media
52	Formulación E	1	1	2	1,3	0	0	0	0
53	+50 ppm de ácido cítrico	1	1	2	1,3	10	15	19	14,7
54	+100 ppm de ácido cítrico	1	2	4	2,3	29	33	36	32,7
55	+200 ppm de ácido cítrico	2	3	4	3	18	22	24	21,3
56	Formulación F	0	0	0	0	0	0	0	0
57	+50 ppm de ácido cítrico	7	8	9	8	27	31	36	31,3

A medida que la concentración de ácido aumenta en la formulación E (en las muestras nº 53 a nº 55), se observó

que aumenta la resistencia al choque en acero dulce.

El ácido añadido en la formulación F (en la muestra nº 57), dio como resultado la observación de un aumento en la resistencia al choque con cizallamientos por tracción en el acero dulce y un aumento considerable con cizallamientos por tracción en el aluminio. La formulación F, sin sílice pirógena, se lleva a cabo de manera comparable a la formulación E, con sílice pirógena; sin embargo, cuando se añadía ácido cítrico a cada una para formar las muestras nº 57 y nº 53, respectivamente, la muestra nº 57 parece que funciona mejor que la muestra nº 53 en cuanto a resistencia al choque.

Ejemplo 8

En este ejemplo, se evaluaron siete muestras diferentes de sílice pirógena, hidrófoba en un cianoacrilato de etilo. Las diferentes muestras de sílice se relacionan en la tabla 10 a continuación, junto con los datos de resistencia al choque para composiciones de cianoacrilato que contienen dichas muestras de sílice en varios sustratos.

Las muestras nº 58 a nº 64 se prepararon de este modo a partir de los componentes siguientes: cianoacrilato de etilo, PMMA (6%), los aceleradores, calixareno (0,2%) y compuesto XV (0,4%), ácido cítrico (100 ppm) y una de las muestras A a G de sílice (6%).

La tabla 10 a continuación presenta la resistencia al choque de estas muestras en probetas de cizallamiento por tracción construidas de cuatro sustratos metálicos diferentes, como se indica. Se prepararon montajes de cizallamiento por tracción pegados y se ensayaron según el método esbozado en el ejemplo 1. Cada resultado es una media del número de caídas de tres montajes.

Tabla 10

Muestra nº	**Muestra de sílice**	**Recubrimiento superficial en sílice**	**SSA (m^2/g)**	**Resistencia al choque (nº de caídas)**			
				Aluminio	**Acero dulce**	**Latón**	**Acero inoxidable**
58	A	PDMS	100	50+	10,7	9,7	50+
59	B	PDMS	115	50+	7,7	7,3	50+
60	C	PDMS	120	50+	6,6	9,3	22
61	D	PDMS	170	50+	3,75	6	20,7
62	E	PDMS	250	50+	3	5	20,3
63	F	DMDCS	110	19,3	4,7	5,7	17,3
64	G	DMDCS	125	13	4,3	3,3	14,7

SSA= Superficie específica

PDMS= Polidimetilsiloxano
DMDCS= Dimetildiclorosilano

Estos resultados demuestran que las propiedades de la sílice pirógena utilizada en la formulación pueden afectar la resistencia al choque conseguida. A medida que aumenta la superficie específica (en un tipo de recubrimiento en superficie), se observaba una disminución en la resistencia al choque (en cuanto a las caídas conseguidas sin rotura se refiere).

Sin vincularse a la teoría, esto puede explicarse debido a un aumento en la superficie resultante de un incremento en el número de grupos SiOH expuestos a la superficie. El aditivo ácido, en este caso ácido cítrico, puede interactuar con estos grupos SiOH y por consiguiente dan un efecto disminuido en la superficie del metal. Dado que la superficie del aluminio es más activa que la de otros metales evaluados, el efecto no es tan pronunciado en los parámetros de la prueba en el caso de las muestras A a E.

Las interacciones que pueden efectuar resistencia al choque pueden tener lugar también entre el recubrimiento en la superficie de sílice y la especie ácida. Esto puede ayudar a explicar la diferencia en el rendimiento de la resistencia al choque (de nuevo, en lo que se refiere al número de caídas conseguidas) en comparación con los tratamientos de superficie con PDMS y DMDCS. Sin embargo, la misma tendencia de aumento de superficie que conduce a la disminución de la resistencia al choque se observó en ambos tratamientos de superficie examinados.

Como se aprecia, el número de caídas conseguidas disminuía a medida que aumentaba la superficie de la sílice

pirógena. Las sílices A a E en la tabla 10 son todas de superficie tratada de la misma manera y muestran esta tendencia en toda la gama de metales. Las sílices F y G son superficies tratadas de la misma manera entre sí (pero de manera diferente de las muestras A a E) y de nuevo presentan esta tendencia.

Ejemplo 9

En este ejemplo, se preparó una formulación de cianoacrilato de etilo a partir de los componentes siguientes: PMMA (6%), sílice pirógena (6%) y los aceleradores, calixareno (0,2%) y PEG 400 DMA (0,4%). Esta formulación esta identificada como muestra nº 65 en la tabla 11.

A esta formulación se le añadieron 150 ppm o 700 ppm de los diversos ácidos listados, para crear las muestras nº 66 a nº 75. La tabla 11 a continuación describe también la resistencia al choque de estas formulaciones cuando se utiliza para pegar montajes de cizallamiento por tracción en acero dulce y se ensaya según el método expuesto en el ejemplo 1.

Tabla 11

Muestra nº	Formulación de adhesivo	Resistencia al choque en acero dulce (nº de caídas)							
		24 h de curado				72 h de curado			
		Serie 1	Serie 2	Serie 3	Media	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Media
65	Formulación de referencia	1	1	3	1,7	0	0	1	0,3
66	+ 150 ppm de ácido cítrico	1	2	3	2	2	3	3	2,7
67	+ 700 ppm de ácido cítrico	0	1	1	0,7	1	4	7	4
68	+150 ppm de ácido pirúvico	2	3	3	2,7	1	2	3	2
69	+700 ppm de ácido pirúvico	1	1	2	1,3	4	4	6	4,7
70	+150 ppm de ácido 1,2,4 benceno tricarboxílico	2	2	4	3,7	2	2	5	3
71	+ 700 ppm de ácido 1,2,4 benceno tricarboxílico	3	3	4	3,3	5	5	6	5,3
72	+150 ppm de ácido parabánico	0	1	1	0,7	0	0	1	0,3
73	+ 700 ppm de ácido parabánico	0	0	0	0	0	0	0	0
74	+150 ppm de ácido transaconítico	0	1	2	1	1	1	1	1
75	+ 700 ppm de ácido transaconítico	0	0	0	0	2	2	2	2

La mayoría de los ácidos (a excepción del ácido parabánico, muestras nº 72 y nº 73), presentaban mejora en la resistencia al choque sobre la formulación de referencia (muestra nº 65).

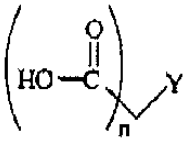
Cuando los montajes se dejaban endurecer durante 72 horas en lugar de 24 horas, se observó que la resistencia al choque mejoraba en algunos casos, tal como en las muestras nº 67, nº 69 y nº 71.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de mejora de por lo menos una de entre resistencia al choque o fuerza de adherencia de un montaje que comprende por lo menos dos sustratos pegados conjuntamente con una composición que contiene cianoacrilato sin comprometer la velocidad de fijación comparada con una composición de cianoacrilato sin un ácido carboxílico, que comprende las etapas siguientes:

proporcionar por lo menos dos sustratos;

proporcionar una composición que contiene cianoacrilato, que incluye además del componente cianoacrilato, un componente acelerador y un ácido carboxílico seleccionado de entre los que presentan la estructura siguiente:



en la que Y es un enlace directo, una unidad de metileno, una unidad de etileno, una unidad de propileno, una unidad de etenileno o una unidad de propenileno, o forma parte de una estructura con anillo aromático, con o sin grupos funcionales hidroxilo; y n es 2 a 4;

aplicar la composición de cianoacrilato a por lo menos uno de los sustratos; y

unir los sustratos y mantenerlos en su sitio durante un tiempo suficiente para permitir que endurezca la composición de cianoacrilato.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad de fijación se mantiene en comparación con la composición de cianoacrilato sin el ácido carboxílico.

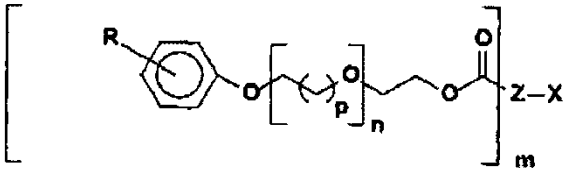
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona de entre el grupo constituido por uno o más de entre ácido cítrico y su monohidrato, ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico, ácido hemimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, ácido glutárico, ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico, anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico, ácido 1,2,3-propeno tricarboxílico, ácido 1,2,3-propano tricarboxílico, ácido 1,2,3-benceno tricarboxílico hidratado y combinaciones de los mismos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido se utiliza en una cantidad comprendida en el intervalo de 5 ppm a 5000 ppm sobre la base de la composición total.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente cianoacrilato se selecciona de entre materiales con la estructura $H_2C=C(CN)-COOR$, en la que R se selecciona de entre los grupos alquilo C_{1-15}, alcoxialquilo, cicloalquilo, alquenilo, aralquilo, arilo, alilo y haloalquilo.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente cianoacrilato comprende etil-2-cianoacrilato.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente acelerador se selecciona de entre el grupo constituido por calixarenos, oxacalixarenos, silacoronas, ciclodextrinas, éteres corona, di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hídricos etoxilados, un acelerador representado por la estructura química siguiente



en la que R es hidrógeno, alquilo, alquiloxi, tioéteres de alquilo, haloalquilo, ácido carboxílico y ésteres de los mismos, ácidos sulfínico, sulfónico y sulfuroso y ésteres, ácidos fosfínico, fosfónico y fosforoso y ésteres de los mismos, X es un enlace hidrocarbilo alifático o aromático, que puede estar sustituido por oxígeno o azufre, Z es un enlace sencillo o doble y n es de 1 a 12, m es de 1 a 4 y p es de 1 a 3, y las combinaciones de los mismos.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente acelerador se utiliza en una cantidad comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 5% en peso sobre la base de la composición total.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además aditivos seleccionados de entre el grupo constituido por estabilizantes de radicales libres, estabilizantes aniónicos, plastificantes, agentes que confieren tixotropía, espesantes, colorantes, agentes endurecedores, reductores de la degradación térmica y combinaciones de los mismos.

10. Procedimiento de pegado de manera conjunta de dos sustratos que comprende las etapas siguientes:

aplicar una composición que contiene cianoacrilato según la reivindicación 1, a por lo menos uno de los sustratos y unir conjuntamente los sustratos durante un tiempo suficiente para permitir la fijación del adhesivo.

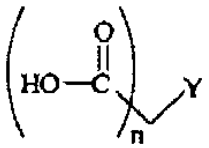
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que por lo menos uno de los sustratos está realizado en metal.

12. Composición de cianoacrilato que comprende:

un componente cianoacrilato;

un componente acelerador, y

un ácido carboxílico seleccionado de entre los que presentan la estructura siguiente:



en la que Y es un enlace directo, una unidad de metileno, una unidad de etileno, una unidad de propileno, una unidad de etenileno, o una unidad de propenileno o forma parte de una estructura con anillo aromático, con o sin grupos funcionales hidroxilo; y n es 2 a 4.

FIG. 1

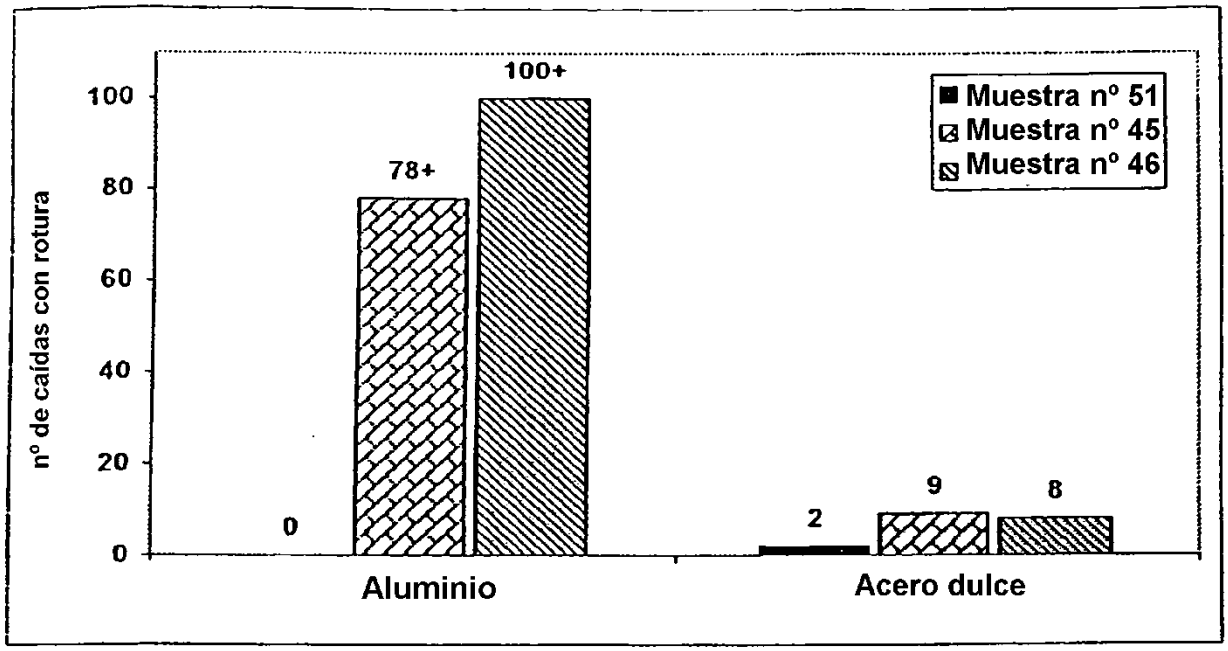
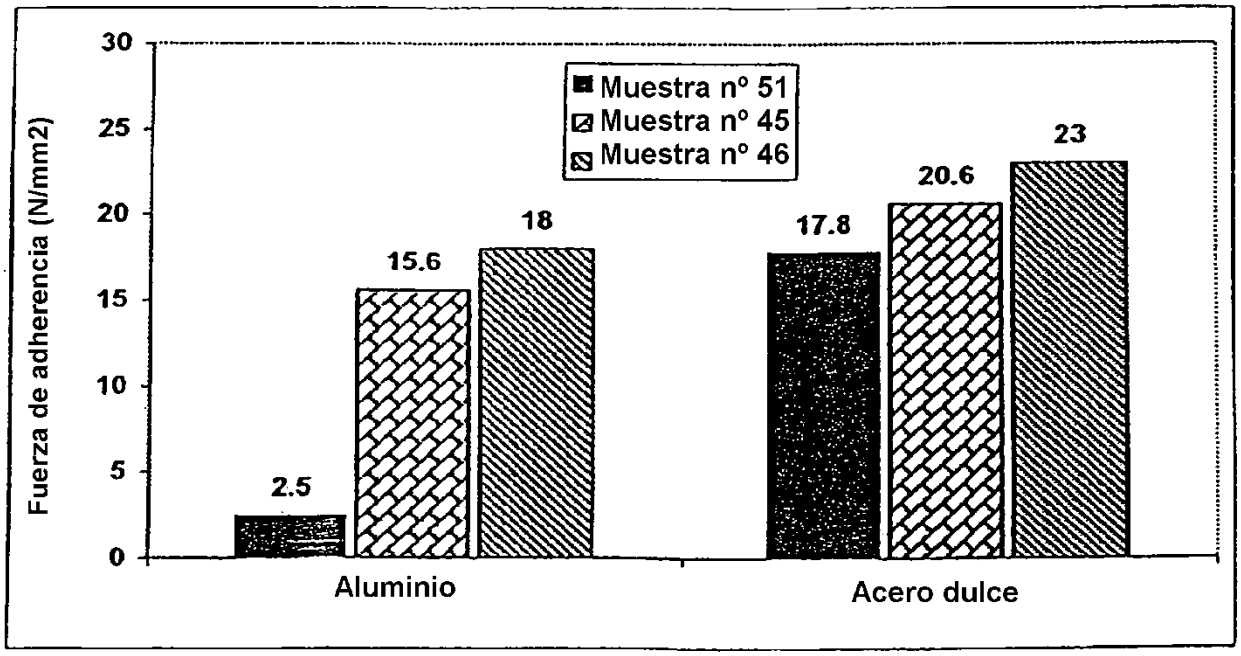

nº de caídas con rotura
100
80
60
40
20
0
0
78+
100+
2
9
8
Aluminio
Acero dulce
Muestra nº 51
Muestra nº 45
Muestra nº 46

FIG. 2


Fuerza de adherencia (N/mm2)
30
25
20
15
10
5
0
2.5
15.6
18
17.8
20.6
23
Aluminio
Acero dulce
Muestra nº 51
Muestra nº 45
Muestra nº 46