

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 615**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/08** (2006.01)

**C08L 33/10** (2006.01)

**C08K 5/22** (2006.01)

**C08K 5/23** (2006.01)

**C08K 5/24** (2006.01)

**C08K 5/09** (2006.01)

**C08K 5/42** (2006.01)

**C08K 5/46** (2006.01)

**C08K 3/02** (2006.01)

**C08L 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2008 E 08844646 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2207850**

54 Título: **Composiciones endurecibles en un medio anaerobio térmicamente resistentes**

30 Prioridad:

**29.10.2007 US 983351 P**

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

**24.10.2013**

73 Titular/es:

**HENKEL CORPORATION (100.0%)  
1001 TROUT BROOK CROSSING  
ROCKY HILL, CT 06067, US**

72 Inventor/es:

**ZHU, QINYAN y  
ATTARWALA, SHABBIR**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 426 615 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 endurecibles en un medio anaerobio térmicamente resistentes

Fundamento de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a las composiciones que se endurecen en un medio anaerobio y que muestran resistencia a temperaturas elevadas.

5 Breve descripción de la tecnología afín

Las composiciones adhesivas anaerobias son bien conocidas. Ver, por ejemplo, R.D. Rich, "Anaerobic Adhesives" in Handbook of Adhesive Technology, 29, 467-79, A. Pizzi and K.L. Mittal, eds., Marcel Dekker, Inc., New York (1994), y las referencias citadas en ella. Sus usos son habituales y se continúan desarrollando nuevas aplicaciones.

10 Los adhesivos anaerobios convencionales incluyen normalmente un monómero polimerizable de éster de acrilato exento de radicales, con un iniciador peroxi y un componente inhibidor. A menudo, dichas composiciones adhesivas anaerobias contienen también componentes aceleradores que incrementan la velocidad a la cual se endurece la composición.

15 Muchos adhesivos, en particular los adhesivos anaerobios, han demostrado ser resistentes a la degradación a elevadas temperaturas debido a la inclusión de ciertos aditivos. Por ejemplo, la patente americana nr. 3.988.299 (Malofsky) se refiere a una composición que se endurece con el calor, que tiene unas propiedades térmicas destacadas, que incluye ciertos monómeros de acrilato y compuestos de maleimida.

20 L.J. Baccei y B.M. Malofski, "Anaerobic Adhesives Containing Maleimides having improved thermal resistance" en Adhesive Chemicals, 589-601, L-H, Lee, ed., Plenum Publishing Corp. (1984) informan sobre el uso de las maleimidadas, en particular la N-fenil maleimida, la m-fenileno dimaleimida y un producto de reacción de la metilendianilina capaz de incrementar la resistencia térmica de los adhesivos anaeróbicos que se endurecen totalmente a temperaturas de al menos 150°C.

25 Mientras la adición a composiciones adhesivas anaerobias de dichos compuestos de maleimida para hacerlos resistentes a la degradación térmica da lugar a productos de reacción con un rendimiento aceptable, sería deseable hallar compuestos alternativos que se pudieran incluir en dichas formulaciones.

30 Henkel Corporation ha diseñado ciertas composiciones adhesivas anaerobias con una resistencia elevada a la degradación térmica. Por ejemplo, la patente americana nr. 6.342.545 (Klemarczyk) revela y reivindica una composición endurecible radical, cuyos productos de reacción endurecidos radicales demuestran una adherencia y resistencia elevadas a la degradación térmica a elevadas temperaturas. La composición, que puede endurecerse en condiciones anaerobias, incluye (a) un componente de (met) acrilato; b) una cantidad eficaz de imidazol latente como agente que confiere resistencia térmica; y (c) una composición radical que induce al endurecimiento, como una composición anaerobia que induce al endurecimiento. El imidazol latente es un aducto que se obtiene al hacer reaccionar un compuesto que tiene un hidrógeno activo con un grupo amino terciario, un compuesto epoxi y un anhídrido de ácido carboxílico. Y el agente que confiere la resistencia térmica se elige entre el imidazol de metilo, imidazol de benzoilo, imidazol de metilo benzoilo, el diimidazol de ftaloilo y combinaciones de los mismos.

35 La patente americana nr. 6.150.479 (Klemarczyk) revela y reivindica asimismo una composición endurecible radical, cuyos productos de reacción endurecidos radicales demuestran una adherencia y resistencia elevadas a la degradación térmica a elevadas temperaturas. La composición, que puede endurecerse en condiciones anaerobias, incluye (a) un componente de (met) acrilato; b) un componente co-reactivo de ciertas estructuras, por ejemplo, acrilato de citronelilo epoxidizado; metacrilato de citronelilo epoxidizado, acrilato de metanol ciclohexenilo; metacrilato de metanol ciclohexenilo; metacrilato de metanol ciclohexenilo epoxidizado; acrilato de dihidrodiaclopentadienilo; acrilato de dihidrodiaclopentadienilo epoxidizado; metacrilato de dihidrodiaclopentadienilo epoxidizado; metacrilato de dihidrodiaclopentadienilo epoxidizado; acrilato de dihidrodiaclopentadienilo epoxidizado; ácido 2-propenoico epoxidizado; éster 2-[(3a, 3,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1 H-indenil)oxi]etílico; ácido 2-propenoico epoxidizado; éster 2-[(3a, 3,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1 H-indenil)oxi]etílico y combinaciones de los mismos; y (c) una composición que induce el endurecimiento radical como por ejemplo una composición que induce el endurecimiento anaerobio. Aquí, la presencia del co-reactivo en la composición da lugar a productos de reacción endurecidos radicales con una adherencia y resistencia elevadas frente a la degradación térmica. Las composiciones pueden incluir también un agente que aporte resistencia térmica, como uno seleccionado entre los derivados de imidazol (como el imidazol de benzoilo, imidazol de metilo, metil imidazol de benzoilo, diimidazol de ftaloilo y combinaciones de los mismos), imidazoles latentes, y un aducto obtenido al reaccionar un compuesto con un hidrógeno activo junto con un grupo amino terciario en la molécula, un compuesto epoxi y un anhídrido de ácido carboxílico.

Henkel ha vendido también y sigue vendiendo un producto llamado PST con ácido bórico (elemento nº. 190901), que tiene entre otros componentes aproximadamente un 1-5% de ácido bórico.

- 5 A pesar del estado de la técnica, existe una búsqueda constante de aditivos para mejorar el rendimiento térmico de los productos de reacción de los adhesivos endurecibles radicales, como los endurecibles en un medio anaerobio.

#### Resumen de la invención

- 10 La composición endurecible anaerobia de la invención incluye un componente (met) acrilato; un sistema para el endurecimiento anaerobio; y un compuesto de un elemento del grupo IA o bien IIA y un halógeno, sulfato o sulfonato. Opcionalmente, la composición endurecible anaerobia incluye una poliolefina, una poliolefina halogenada y una combinación de las mismas.

- 15 Lo deseable es que el compuesto sea de un elemento del grupo IIA es decir del calcio y el halógeno sea el flúor.

En una configuración hallamos la poliolefina halogenada y está se ha elegida de los polietilenos halogenados, polipropilenos halogenados, polibutilenos halogenados y copolímeros y combinaciones de los mismos. Lo deseable es que el halógeno de la poliolefina halogenada sea el flúor.

- 20 En una aplicación comercial, las composiciones de la invención son útiles como materiales de sellado de tubería en un medio anaerobio y debido a la inclusión del compuesto de un elemento del grupo IIA y de un halógeno (como el fluoruro de calcio) y opcionalmente de polímeros de polietileno o bien politetrafluoretileno, se consigue un sellado excelente a temperaturas altas, lo que impide que la tubería se atasque. Las composiciones con fluoruro de calcio han demostrado tener mejor capacidad de sellado si se comparan con las que no llevan fluoruro de calcio. Las composiciones de la invención no solamente sellan y cierran tuberías a temperatura ambiente, sino que también a elevada temperatura.

- 25 Esta invención proporciona asimismo métodos de preparación y uso de las composiciones endurecibles en un medio anaerobio de la invención así como de los productos de reacción de dichas composiciones de la invención.

La presente invención se estudiará con más detalle si leen el apartado de "Descripción detallada de la invención", y los ejemplos ilustrativos que la acompañan.

- 35 Descripción detallada de la invención

La composición endurecible en un medio anaerobio de la invención incluye un componente de (met) acrilato; un sistema para el endurecimiento anaerobio; y un compuesto de un elemento del grupo IA o del grupo IIA y un halógeno, sulfato o sulfonato. Opcionalmente, la composición endurecible anaeróbica de la invención incluye una poliolefina, una poliolefina halogenada y una combinación de las mismas. Es deseable que el compuesto sea de un elemento del grupo IIA o sea el calcio y el halógeno sea el flúor.

- 40 El componente de (met) acrilato se puede elegir de un grupo de materiales como los representados por  $H_2C=CGCO_2R^1$ , donde G puede ser un hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, y  $R^1$  se puede elegir del grupo compuesto por grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, aril-alquilo o arilo, que tienen entre 1 y 16 átomos de carbono, con o sin sustitución o bien interrupción por parte de un elemento perteneciente al grupo formado por silanos, silicona, oxígeno, halógenos, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbamato, amina, amida, sulfuro, sulfonato, sulfona y similares.

- 45 Los monómeros adicionales de (met) acrilato adecuados para ser utilizados aquí incluyen monómeros polifuncionales de (met) acrilato, como los (met) acrilatos di- o trifuncionales como los di(met)acrilatos de polietilenglicol, los (met)acrilatos y di(met)acrilatos de tetrahidrofurano, el (met)acrilato de hidroxipropilo ("HPMA"), el di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano ("TMPTMA"), el dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol ("TRIEGMA"), dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de di-(pentametilenglicol), diacrilato de tetraetilenglicol, tetrametacrilato de diglicerol, dimetacrilato de tetrametileno, dimetacrilato de etileno, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilolpropano y mono y di(met)acrilatos de bisfenol-A, como el (met)acrilato etoxilado de bisfenol-A ("EBIPMA"), y los mono y di(met)acrilatos de bisfenol-F, como el (met)acrilato etoxilado de bisfenol-F.

- 50 Incluso se pueden utilizar otros monómeros de (met) acrilato que incluyen las fracciones de (met) acrilato de silicona ("SiMA"), como las que se muestran y son reivindicadas en la patente americana número 5.605.999 (Chu), que se han incorporado aquí expresamente.

Naturalmente, también se pueden utilizar combinaciones de estos monómeros de (met) acrilato.

- 60 El componente de (met) acrilato debería comprender entre un 10 y un 75% en peso de la composición, es decir alrededor de un 20 hasta un 60% en peso, como un 25 hasta un 50% en peso, en base al peso total de la

composición.

El compuesto de un elemento del grupo IA o del grupo IIA y un halógeno, sulfato o sulfonato debería ser estable en unas condiciones de temperatura elevadas, con el fin de aportar dicha propiedad a las composiciones de la invención.

El compuesto de un elemento del grupo IA o del grupo IIA y un halógeno, sulfato o sulfonato debería estar presente en la composición de la invención en una cantidad del orden de aproximadamente un 10% en peso hasta un 50% en peso, del orden de un 15% en peso hasta del 40% en peso, por ejemplo de alrededor del 25% en peso hasta el 35% en peso en base al peso total de la composición.

El compuesto puede tener elementos del grupo IA, como el litio, sodio o potasio, o bien elementos del grupo IIA, como el calcio, bario, magnesio o estroncio.

Además, los compuestos pueden tener halógenos como el flúor, o sulfatos o sulfonatos.

Y también pueden incluir poliolefinas, halogenadas o no. Ciertamente, las poliolefinas y las poliolefinas halogenadas pueden estar incluidas preferiblemente unas en combinación con otras.

Entre las poliolefinas que pueden estar incluidas en las composiciones de la invención se encuentran los polietilenos, polipropilenos, polibutilenos y los copolímeros y combinaciones de los mismos. Las versiones halogenadas de estas poliolefinas incluyen, por ejemplo, el polietileno fluorado, como el poli(tetrafluoretileno).

Las poliolefinas, tanto halogenadas como no halogenadas, deberían estar presentes en la composición de la invención en una cantidad del orden del 2% en peso hasta del 30% en peso, de un 10% en peso hasta de un 25% en peso, por ejemplo, de un 20% en peso, en base al peso total de la composición. Las poliolefinas deberían estar presentes en una cantidad de al menos un 2% en peso, con el equilibrio (si existe) de tratarse de una poliolefina halogenada.

La poliolefina se suministra en forma de un material en partículas o en forma de polvo. El polvo de olefina tiene generalmente un tamaño de partícula medio de 0,1 a aproximadamente 50 micras. Lo deseable es que el polvo de poliolefina tenga un tamaño de partícula medio de unas 20 micras. Los polvos de poliolefina adecuados para ser utilizados en las composiciones de la invención tienen normalmente un punto de fusión entre 75°C y 175°C. Cuando las composiciones de la invención alcanzan una temperatura por encima del punto de fusión del polvo de poliolefina utilizado aquí, este polvo se disuelve básicamente en la composición de la invención. Los polvos de polietileno disponibles en el mercado para la presente invención son los que son comercializados con el nombre de Microthene® por Equistar Chemical Company, con densidades medias que oscilan entre 0,909 y 0,952 g/cc. El deseable es el polvo de Microthene® FN 510-00. El polvo de poliolefina consta de unidades de repetición que contienen poliolefina de al menos un monómero de alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>7</sub>.

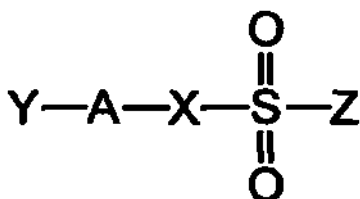
Una amplia variedad de poliolefinas halogenadas como los polímeros hidrocarbonados perfluorados se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo del nombre comercial de "Reflon" de Dupont. Dichos polímeros hidrocarbonados perfluorados se caracterizan por tener un tamaño de partícula del orden de 0,1 hasta 100 µm, una superficie de aproximadamente 0,2 hasta unos 20 g/m<sup>2</sup>, y una densidad a granel de al menos 100 g/L. Además, o alternativamente, dichos polímeros hidrocarbonados fluorados se caracterizan por tener una densidad a granel media del orden de 250-500 g/L, una temperatura máxima de fusión (tal como indica en ASTM D1457) de 325±5°C, una distribución del tamaño medio de partícula del orden de 8-15 µm, un área superficial específica de unos 8-12 m<sup>2</sup>/g, y una distribución del peso molecular relativamente estrecha.

Los sistemas para el endurecimiento anaerobio deseados capaces de inducir y acelerar el endurecimiento de las composiciones de la invención pueden incluir sacarina, toluidinas, como la N,N-dietil-p-toluidina ("DE-p-T") y la N,N-dimetil-o-toluidina ("DM-o-T"), la fenilhidrazina de acetilo ("APH"), el ácido maleico y estabilizadores como las quinonas, como la naftaquinona y la antraquinona. Ver, por ejemplo, las patentes americanas 3.218.305 (Krieble), 4.180.640 (Melody), 4.287.330 (Rich) y 4.321.349 (Rich).

Además de los componentes enumerados en el párrafo anterior como constituyentes de composiciones que inducen el endurecimiento en un medio anaerobio, Henkel Corporation ha descubierto recientemente una serie de aceleradores del endurecimiento anaerobio, algunos de los cuales se indican a continuación:

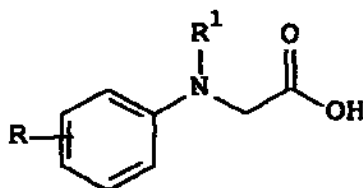


5 Donde  $R^1 - R^7$  se seleccionan independientemente uno de otro, del grupo compuesto por hidrógeno o bien  $C_{1-4}$ ; Z es un enlace individual carbono-carbono o bien un doble enlace carbono-carbono; m es 0 o bien 1; y n es un número entero entre 1 y 5;



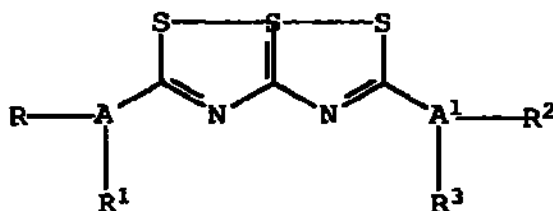
10 Donde Y se elige del grupo formado por un anillo aromático, sustituido opcionalmente en hasta cinco posiciones por un grupo  $C_{1-6}$  alquilo o alcoxi, o por grupos halógeno; A es C=O, S=O o bien O=S=O; X es NH, O o bien S y Z es un anillo aromático, sustituido opcionalmente en hasta cinco posiciones por grupos  $C_{1-6}$  alquilo o alcoxi, o por grupos halógeno, o bien Y y Z pueden estar enlazados juntos en el mismo anillo aromático o sistema anular aromático, siempre y cuando no exista ningún sulfimida de ácido o-benzoico cuando X sea NH;

15



20 Donde R se elige del grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, carboxilo o sulfonato, y  $R^1$  corresponde a la definición anterior y a un grupo alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo o bien aril-alquilo. Ver las patentes americanas números 6.835.762, 6.897.277 y 6.958.368.

Además, Loctite (R&D) Ltd ha diseñado unas composiciones endurecibles en un medio anaerobio utilizando los siguientes tritriazapentalenos como aceleradores del endurecimiento:



25

30 Donde A y  $A^1$  se eligen, independientemente uno de otro, del grupo compuesto por O y N; y R,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes, tal como se indica en la definición anterior y equivaler a un grupo cicloalquilo, cicloalquenilo, y arilo, que tenga entre 1 y 30 átomos de carbono, y pueda ser sustituido o interrumpido por un heteroátomo y por estructuras heterocíclicas, o bien

30

$R^1$  y  $R^3$  pueden estar juntos para formar una estructura cíclica que tenga de 20 a 28 átomos en forma de anillo, y juntos representen estructuras de poliéter que puedan ser sustituidas o interrumpidas por la estructura del tritriazapentaleno, el cual propiamente puede estar o no sustituido por  $A^1$ ,  $R^2$ , o  $R^3$ , tal como se ha definido antes. Ver la patente americana número 6.583.289 (McArdle).

35

Los sistemas para el endurecimiento anaerobio a base de triazinas/tioles son también útiles en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, las patentes americanas números 4.413.108, 4.447.588, 4.500.608 y 4.528.059 hacen referencia a ello y corresponden a dichos sistemas.

5 Las composiciones de la invención pueden incluir asimismo otros componentes convencionales, como los catalizadores metálicos hierro y cobre. Los catalizadores metálicos no se suelen desear en las fórmulas anaerobias de una sola parte (pues el uso de agentes secuestrantes precipita los metales). En las fórmulas anaerobias de dos partes, se pueden añadir catalizadores metálicos a la parte de la fórmula que no contienen inhibidor, como por ejemplo un compuesto peroxi.

10 Normalmente a las composiciones de la invención se incorporan una serie de iniciadores bien conocidos de la polimerización sin radicales, que incluyen pero no se limitan a los hidroperóxidos, como el CHP, el hidroperóxido de parametano, hidroperóxido de t-butilo ("TBH") y perbenzoato de t-butilo. Otros peróxidos incluyen el peróxido de benzoilo, peróxido de dibenzoilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de diacetilo, valerato de 4,4-bis(t-butilperoxi)butilo, peróxido de p-clorobenzoilo, hidroperóxido de cumol, peróxido t-butílico de cumilo, perbenzoato t-butílico, peróxido di t-butílico, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihex-3-ino, 4-metil-2,2-di-t-butilperoxipentano y combinaciones de los mismos.

15 El sistema para el endurecimiento anaerobio se puede utilizar en cantidades de 0,1 hasta 10% en peso, tales como del 1 al 5% en peso en base al peso total de la composición.

20 Se han incluido componentes adicionales en las tradicionales composiciones endurecibles en un medio anaerobio con el fin de alterar las propiedades físicas de las composiciones endurecibles o de los productos de reacción de las mismas. Por ejemplo, espesantes, plastificantes no reactivos, materiales de relleno, componentes de reblandecimiento (como los elastómeros y cauchos), y otros aditivos bien conocidos se puede incorporar si se desea siguiendo las indicaciones de la persona experta.

25 La presente invención aporta asimismo métodos de preparación y uso de las composiciones adhesivas anaeróbicas de la invención, así como productos de reacción de las composiciones.

30 Las composiciones de la presente invención se pueden preparar usando los métodos convencionales habituales entre los expertos. Por ejemplo, los componentes de las composiciones de la invención se pueden mezclar siguiendo el método convencional de acuerdo con las normas y funciones de los componentes en las composiciones. Se pueden emplear técnicas de mezcla convencionales usando aparatos conocidos.

35 Las composiciones de esta invención se pueden aplicar a una variedad de sustratos y se obtendrán las ventajas y beneficios deseados y descritos. Por ejemplo, los sustratos apropiados pueden ser de acero, cobre, latón, aluminio, zinc, vidrio y otros metales y aleaciones, cerámicas y material termoendurecido. Las composiciones de la invención pueden tener propiedades beneficiosas, en particular una buena resistencia de enlace sobre acero y aluminio. Se puede aplicar una imprimación apropiada a una superficie del sustrato elegido para incrementar la velocidad de endurecimiento de las composiciones de la invención. Ver, por ejemplo, la patente número 5.811.473 (Ramos).

40 La invención proporciona también un proceso para preparar un producto de reacción de la composición adhesiva anaerobia de la presente invención. Este consta de una serie de etapas que incluyen aplicar la composición a una superficie deseada de sustrato y exponer la composición a un entorno anaerobio durante un tiempo suficiente para solidificar la composición.

45 A la vista de la descripción anterior de la presente invención, queda claro que existen una gama amplia de oportunidades prácticas. Los siguientes ejemplos tienen únicamente un objetivo ilustrativo y de ningún modo limitan todo lo que aquí se ha mostrado y explicado.

50 **Ejemplos**

**Ejemplo 1**

En la tabla 1 siguiente, se presentan tres ejemplos con la muestra número 1 que actúa como un control para las muestras números 2 y 3, y las muestras números 2-4 son versiones de configuraciones de la presente invención.

55 Tabla 1

Componente		Muestra nr./Cantidad(% peso)			
Tipo	Identidad	1	2	3	4
(Met)acrilato	PEGMA	23	23	23	0
	EBIPMA	0	0	0	35
Plastificante	UNIFLEX 330	24	24	24	10
Sistema para el endurecimiento anaerobio	DEpT/CHP/Naftaquinona	3	3	3	3
Poliolefina	Polvo de PE	0	3	20	22
Poliolefina fluorada	Teflón en polvo	46	17	0	0
Espesante	AEROSIL	4	0	4	3,5

## ES 2 426 615 T3

Compuesto del elemento del grupo IIA y halógeno	CaF <sub>2</sub>	0	30	26	26
---	------------------	---	----	----	----

5 Los componentes se mezclaban en el orden conveniente y luego se utilizaban tal como se indica a continuación. La evaluación de la capacidad de sellado de estas muestras se realizaba de acuerdo con ASTM D6396-99, con el título de "Prueba de la capacidad de sellado y del envejecimiento frente al calor". Para ello se utilizaban piezas en T de tuberías de acero maleable y conexiones de acero de 3/8". Las muestras se aplicaban a la segunda rosca de las seis en cada junta de prueba, asegurándose de que la altura media de las muestras alcanzara la corona roscada y las muestras mojaran por completo las raíces roscadas. Usando una llave dinamométrica, se instalaban dos conexiones o tapones de tubería recubiertos de muestra por cada pieza en T, aplicando 240 in-lbs (27,2 Nm) de torsión. Las piezas así tratadas se solidificaban a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas. La pinza para la prueba de sellado de la pieza en T de la tubería se enganchaba al conjunto y se sumergía en un baño maría. El conjunto se llevaba a una presión de hasta 100 psi (0,7 Mpa) durante 5 minutos y se anotaba la presencia o ausencia de puntos de fuga en cada junta de prueba. Luego la presión se aflojaba para que el conjunto volviera a la presión atmosférica.

15 Para el tratamiento mediante calor, se colocaba el conjunto en unas cámaras de temperatura durante el tiempo y la temperatura especificada en las tablas 2 y 3, y se retiraba de dichas cámaras para volver a temperatura ambiente. En este momento se evaluaba la capacidad de sellado de cada conjunto a una presión de 100 psi.

20 Con respecto a las tablas 2 y 3 siguientes, puede verse que la muestra número 1 fallaba en el sellado frente al paso de aire por la tubería a 100 psi, después del endurecimiento de la muestra a temperatura ambiente durante 24 horas y tras el tratamiento mediante calor a 200°C o bien 233°C durante 24 horas o bien 1 semana. En contraste con ello cada una de las muestras 2 y 3 pasaba la prueba del sellado en la tubería a 200 psi y tras el endurecimiento en las mismas condiciones. Lo mismo ocurría con la muestra número 4.

25 Tabla 2

Muestra nº.	Capacidad de sellado a 100 psi; 24 horas a temperatura ambiente, tratamiento con calor a 200°C durante 24 horas	Capacidad de sellado a 100 psi; 24 horas a temperatura ambiente, tratamiento con calor a 200°C 1 semana
1	Fuga	Fuga
2	Aprobado	Aprobado
3	Aprobado	Aprobado
4	Aprobado	Aprobado

Tabla 3

Muestra nº.	Capacidad de sellado a 100 psi; 24 horas a temperatura ambiente, tratamiento con calor a 233°C durante 24 horas	Capacidad de sellado a 100 psi; 24 horas a temperatura ambiente, tratamiento con calor a 233°C 1 semana
1	Fuga	Fuga
2	Aprobado	Aprobado
3	Aprobado	Aprobado
4	Aprobado	Aprobado

### 30 Ejemplo 2

35 Aquí, evaluábamos la muestra nº3 frente a LOCTITE PST 567 para determinar la capacidad de sellado relativa a dos temperaturas distintas (280°C y 350°C) durante tres días. El LOCTITE PST 567 contiene resina de fumarato de bisfenol A (30-60% en peso), dimetacrilato de poliglicol (10-30% en peso), laurato de poliglicol (10-30% en peso), monococoato de polietilenglicol (10-30% en peso), poli(tetrafluoretileno)(5-10% en peso), dióxido de titanio (1-5% en peso), sílice (1-5% en peso) y sacarina (1-5% en peso).

40 La evaluación de la resistencia al vapor en estas muestras se evaluaba de acuerdo con ASTM D6396-99, que se conoce como "Prueba de resistencia al vapor". Para ello, se utilizaban uniones de ajuste de tubería roscada de acero negro forjado de 1/2", tapones o conexiones de cabeza hexagonal de ajuste de tubería roscada de acero negro forjado de 1/2", machos cónicos roscados de acoplamiento de tubería de acero negro de 1/2" y tapones de ajuste de tubería roscada de acero negro forjado de 1/2" en un estado "tal como se reciben" y se unían a las muestras entre las juntas. Los conjuntos estaban pues formados por bombas de tubería de 1/2" con 3 juntas de prueba/bomba. Se añadían unos 7 gramos de agua al conjunto antes de taponarlo y de hermetizarlo. Las bombas se colocaban a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas, y posteriormente se pesaban. Luego se colocaban en cajas a presión y las cajas se colocaban en cámaras de temperatura. Una vez anotados los intervalos de tiempo, las bombas se retiraban de la cámara de temperatura y se dejaban enfriar a temperatura ambiente y se

## ES 2 426 615 T3

volvían a pesar de nuevo.

Los resultados se recogen en las tablas 4 y 5 siguientes.

Tabla 4

Muestra nº.	Pérdida de peso en vapor de bombas de acero forjado de ½", 3 días @ 280°C (gramos)	Pérdida de peso en vapor de bombas de acero forjado de ½", 3 días @ 280°C
PST 567	1,54	22%
3	0,07	1%

5

Tabla 5

Muestra nº.	Pérdida de peso en vapor de bombas de acero forjado de ½", 3 días @ 350°C (gramos)	Pérdida de peso en vapor de bombas de acero forjado de ½", 3 días @ 350°C
PST 567	3,33	47%
3	0,14	2%

10

Los resultados en las tablas 4 y 5 indicaban que a 280°C se perdía un 22% del vapor y a 350°C un 47% del vapor cuando se utilizaba LOCTITE PST 567 para el sellado de roscas de la bomba de acero forjado, mientras que se perdía un 1% y un 2%, respectivamente, de vapor cuando se utilizaba la muestra 3 para sellar las roscas de la bomba de acero forjado a dichas temperaturas.



REIVINDICACIONES

1. Composición endurecible anaerobia, que comprende:

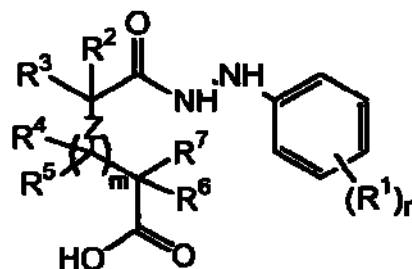
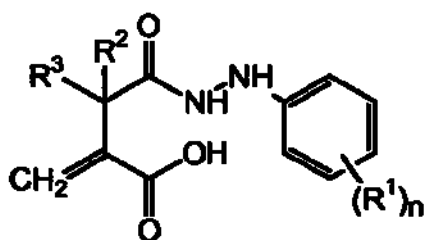
- (a) Un componente de (met)acrilato
- (b) Un sistema para el endurecimiento anaerobio; y
- (c) Un compuesto de un elemento del grupo IA o bien del grupo IIA y un halógeno, sulfato o bien sulfonato; y
- (d) Opcionalmente una poliolefina, una poliolefina halogenada y una combinación de las mismas.

2. Composición conforme a la reivindicación 1, en la que el componente de (met)acrilato viene dado por  $H_2C=CGCO_2R^1$ , donde G es un elemento que se elige del grupo compuesto por H, halógeno y alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, y  $R^1$  es un elemento que se elige del grupo compuesto por grupos alquilo, cicloalquilo, alquenoilo, cicloalquenoilo, aril-alquilo y arilo, que tienen entre 1 y 16 átomos de carbono, con o sin sustitución o bien interrupción por parte de un elemento perteneciente al grupo formado por silano, silicona, oxígeno, halógenos, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbamato, amina, amida, sulfuro, sulfonato y sulfona.

3. Composición conforme a la reivindicación 1 o 2, en la que el componente de (met)acrilato se elige del grupo compuesto por (met)acrilatos de silicona, di(met)acrilatos de polietilenglicol, (met)acrilatos de bisfenol-A, (met)acrilatos de bisfenol-A etoxilados, (met)acrilatos de bisfenol-F, (met)acrilatos de bisfenol-F etoxilados, (met)acrilatos y di(met)acrilatos de tetrahidrofurano, (met)acrilatos de hidroxipropilo, di(met)acrilato de hexanodiol y (tri)metacrilato de trimetilolpropano.

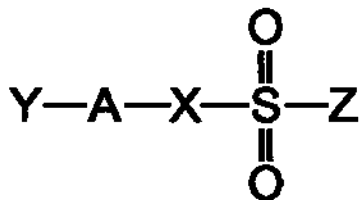
4. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, donde el sistema para el endurecimiento anaerobio comprende uno o varios de los siguientes elementos:

- A. Sacarina, toluidina, acetilfenilhidrazina, ácido maleico y quinona en combinación;
- B.



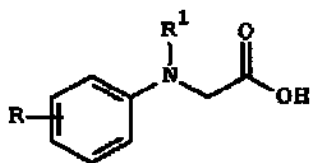
Donde  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente una de otra del grupo compuesto por hidrógeno o bien  $C_{1-4}$ ; Z es un enlace individual carbono-carbono o bien un doble enlace carbono-carbono; y n es un número entero entre 1 y 5;

C.



Donde Y se elige del grupo formado por un anillo aromático, sustituido opcionalmente en hasta cinco posiciones por un grupo  $C_{1-6}$  alquilo o alcoxi, o por grupos halógeno; A es  $C=O$ ,  $S=O$  o bien  $O=S=O$ ; X es NH, O o bien S y Z es un anillo aromático, sustituido opcionalmente en hasta cinco posiciones por grupos  $C_{1-6}$  alquilo o alcoxi, o por grupos halógeno, o bien Y y Z pueden estar enlazados juntos en el mismo anillo aromático o sistema anular aromático, siempre y cuando no exista ningún sulfimida de ácido o-benzoico cuando X sea NH;

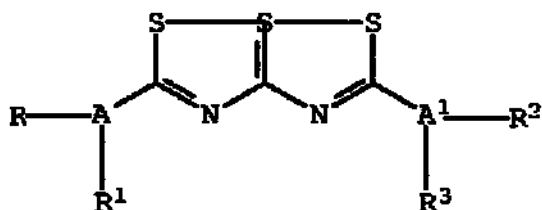
D.



5

Donde R se elige del grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, carboxilo o sulfonato, y R<sup>1</sup> corresponde a la definición anterior y a un grupo alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo o bien aril-alquilo;

E. Tritiadiazapentalenos, que corresponden a la fórmula siguiente:



10

Donde A y A<sup>1</sup> se eligen, independientemente uno de otro, del grupo compuesto por O y N; y R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son los mismos o diferentes, corresponden a la definición anterior y a un grupo cicloalquilo, cicloalquenilo, y arilo, que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, y puede ser sustituido o interrumpido por un heteroátomo y por estructuras heterocíclicas, o bien

15

R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> pueden estar unidos para formar una estructura cíclica que tenga de 20 a 28 átomos en forma de anillo, y juntos representan estructuras de poliéter sustituidas por grupos dialquilo que puedan ser sustituidas o interrumpidas por la estructura del tritiazapentaleno, la cual propiamente puede estar o no sustituido por A<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, o R<sup>3</sup>, tal como se ha definido antes; y

20

F. la combinación de una triazina y un tiol.

5.

Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto es un compuesto de un elemento del grupo IIA.

6.

Composición conforme a la reivindicación 5, donde el compuesto es un compuesto de un elemento del grupo IIA y es calcio.

7.

Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, donde el compuesto es un compuesto de un halógeno.

8.

Composición conforme a la reivindicación 7, donde el compuesto es un compuesto de un halógeno y es el flúor.

9.

Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, donde el compuesto es un compuesto de un elemento del grupo IIA y ciertamente se trata del calcio y el halógeno es el flúor.

10.

Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, donde la poliolefina está presente y se trata de un elemento que se elige del grupo formado por polietileno, polipropileno, polibutilenos y copolímeros y combinaciones de los mismos.

11.

Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, donde la poliolefina halogenada está presente y es un elemento que se elige del grupo formado por polietilenos halogenados, polipropilenos halogenados, polibutilenos halogenados y copolímeros y combinaciones de los mismos.

12.

Composición conforme a la reivindicación 11, donde el halógeno de la poliolefina halogenada es el flúor.

13.

Productos de reacción de la composición conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 12,

14.

Método para la fabricación de un producto de reacción de una composición endurecible anaerobia, que consta de las etapas siguientes:

50

Aplicar una composición endurecible anaerobia conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 a una superficie de sustrato deseada y  
Exponer la composición a un entorno anaerobio durante un tiempo suficiente para el endurecimiento de la composición.

15. Composición que comprende un enlace, que se forma entre dos sustratos apareados, con la composición de una o varias de las reivindicaciones 1 a 12.