

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 617**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3467 (2006.01)

C08L 35/00 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2010 E 10717136 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2424933**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato**

30 Prioridad:

01.05.2009 US 174715 P

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

20.12.2013

73 Titular/es:

**HENKEL IRELAND LIMITED (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**BARNES, RORY B.;
BURNS, BARRY N. y
HERSEE, RACHEL M.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 435 617 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).

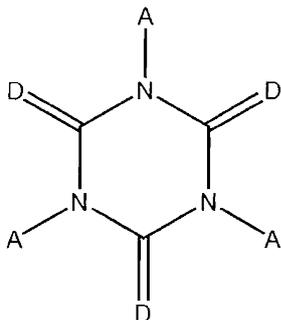
DESCRIPCIÓN

Composiciones de cianoacrilato

Fundamento de la invención

Campo de la invención

Esta invención se refiere a las composiciones adhesivas de cianoacrilato que incluyen además de un componente de cianoacrilato, un compuesto que consta de la estructura A:



5

A

10

Donde D, independientemente, es un elemento del grupo formado por O o S y A, independientemente, es un elemento del grupo compuesto por hidrógeno, grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos alquenoilo que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, grupos alquinoilo que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen entre 6 y 20 átomos de carbono, con o sin interrupción o sustitución por un elemento procedente del grupo formado por halógenos, silicona, grupos hidroxilo, ésteres y sulfatos, siempre que al menos un A no sea H y que al menos un A tenga al menos un grupo carboxilo enlazado.

15

Breve descripción de la tecnología afín

20

Las composiciones adhesivas a base de cianoacrilato son bien conocidas y ampliamente utilizadas como adhesivos instantáneos, de fijación rápida con una amplia variedad de usos. Ver H.V. Coover, D.W. Dreifus y J.T. O'Connor, "Cyanoacrylate Adhesives" en el Handbook of Adhesives, 27, 463-77, I. Skeist, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 3rd ed. (1990). Ver también G.H. Millet, "Cyanoacrylate Adhesives" en Structural Adhesives: Chemistry and Technology, S.R. Hartshorn, ed., Plenum Press, New York, p. 249-307 (1986).

25

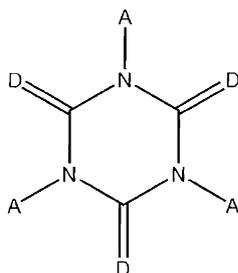
Sin embargo, algunos sustratos que se enlazan de forma adhesiva se conocen en la rutina diaria por tener un rendimiento inferior al deseado con las composiciones de cianoacrilato como material adhesivo. Uno de estos sustratos es el aluminio.

Por consiguiente, sería deseable lograr composiciones de cianoacrilato que mostraran un rendimiento deseable en sustratos con dificultades para enlazar como el aluminio.

30

Resumen de la invención

La presente invención va dirigida a la composición adhesiva de cianoacrilato que comprende: (a) un componente de cianoacrilato; y (b) un compuesto abrazado por la estructura A:

A

5 Donde D, independientemente, es un elemento del grupo formado por O o S y A, independientemente, es un elemento del grupo compuesto por hidrógeno, grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos alquenoilo que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, grupos alquinoilo que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen entre 6 y 20 átomos de carbono, con o sin interrupción o sustitución por un elemento procedente del grupo formado por halógenos, silicona, grupos hidroxilo, ésteres y sulfatos, siempre que al menos un A no sea H y que al menos un A tenga al menos un grupo carboxilo enlazado.

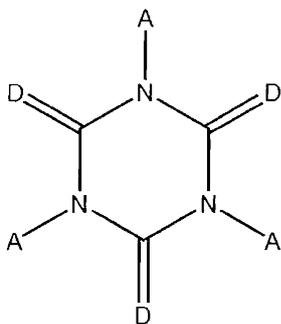
10 Esta invención también va dirigida a un método de preparación de las composiciones adhesivas de cianoacrilato de la invención. Es decir, la invención va dirigida a un método de enlace de dos sustratos de manera que este método incluye aplicar a al menos uno de los sustratos una composición adhesiva de cianoacrilato tal como se ha descrito antes, y posteriormente aparear juntos los sustratos durante un tiempo suficiente como para permitir que la composición se fije. En un aspecto, al menos uno de los sustratos se debería construir a base de metal como acero o aluminio.

15 Además, la presente invención va dirigida a los productos de reacción de las composiciones adhesivas de cianoacrilato de la invención.

20 La invención se comprenderá mejor leyendo el apartado con el título de "Descripción detallada de la invención" que sigue a continuación.

Descripción detallada de la invención

25 Tal como se ha indicado con anterioridad, esta invención va dirigida a una composición de cianoacrilato que incluye además de un componente de cianoacrilato, un compuesto abrazado por la estructura A:

A

30 Donde D, independientemente, es un elemento del grupo formado por O o S y A, independientemente, es un elemento del grupo compuesto por hidrógeno, grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos alquenoilo que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, grupos alquinoilo que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen entre 6 y 20 átomos de carbono, con o sin interrupción o sustitución por un elemento procedente del grupo formado por halógenos, silicona, grupos hidroxilo, ésteres y sulfatos, siempre que al menos un A no sea H y que al menos un A tenga al menos un grupo carboxilo enlazado

40 El componente de cianoacrilato incluye los monómeros de cianoacrilato que se pueden elegir con un montón de sustituyentes, como los representados por $H_2C=C(CN)-COOR$, donde R se elige entre los grupos C_{1-15} -alquilo, C_{2-20} -alcoxialquilo, C_{3-20} -cicloalquilo, C_{2-20} -alquenoilo, C_{7-20} -aralquilo, C_{6-20} -arilo, alilo y C_{1-15} -haloalquilo. LO deseable es que

el monómero de cianoacrilato se elija del grupo compuesto por el cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, cianoacrilato de propilo, cianoacrilato de butilo (como el n-butilo-2-cianoacrilato), cianoacrilato de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de beta-metoxietilo, cianoacrilato de beta-metoxietilo y combinaciones de los mismos. Se desea que A sea en particular el 2-cianoacrilato de etilo.

5

El componente de cianoacrilato se debería incluir en las composiciones en una cantidad comprendida entre el 50% y el 90% en peso, siendo deseable el intervalo entre el 75% y el 98% en peso, y todavía más deseable el intervalo del 85% al 95% en peso de la composición total.

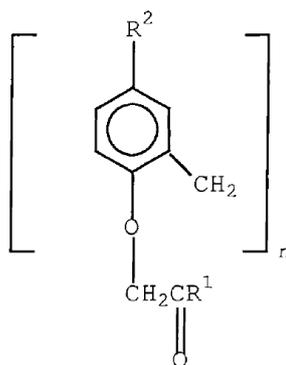
10 El compuesto abrazado por la estructura A puede incluir una variedad de posibles materiales. En particular los compuestos deseables incluyen aquellos donde D es O. Además los compuestos especialmente deseables incluyen aquellos donde al menos un A es un ácido metilencarboxílico, etilencarboxílico o propilencarboxílico.

15 El compuesto abrazado por la estructura A debería estar presente en una concentración de aproximadamente un 0,0001% hasta un 10% en peso, como de alrededor de un 0,0003% hasta un 3% en peso, siendo lo deseable aproximadamente un 0,05% hasta un 1% en peso.

20 También se pueden incluir aceleradores en las composiciones de cianoacrilato de la invención, ablandadas con goma, procedentes del grupo formado por calixarenos y oxacalixarenos, las coronas de sílice, los éteres corona, las ciclodextrinas, polietilenglicoles, di(met)acrilatos, compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.

De los calixarenos y oxacalixarenos muchos son conocidos y se habla de ellos en la literatura sobre patentes. Ver, por ejemplo, las patentes americanas nr. 4.556.700, 4.622.414, 4.636.539, 4.695.615, 4.718.966 y 4.855.461.

25 Por ejemplo, en lo referente a los calixarenos, son útiles los que tienen la siguiente estructura:



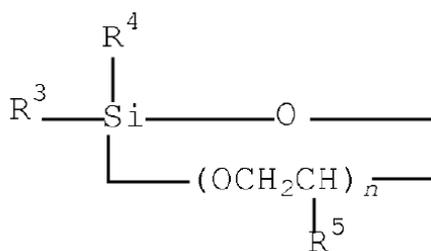
30 Donde aquí R¹ es C₁₋₂₀ alquilo, C₁₋₂₀ alcoxi, alquilo o alcoxi sustituidos; R² es H o bien C₁₋₂₀ alquilo; y n es 4, 6, o 8.

Un calixareno especialmente deseable es el tetra (2-etoxi-2-oxoetoxi) calix-4-areno de tetrabutilo.

35 Se conocen un montón de éteres corona. Por ejemplo, ejemplos que aquí se pueden utilizar individualmente o en combinación, 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, asym-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-18-corona-6, dicitclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metil-benzo-18-corona-6, 1,2-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, asym-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxigeno-20-corona-7. Ver la patente americana nr. 4.837.260 (Sato), por ejemplo.

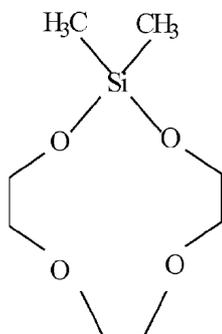
40

De los éteres corona de silicio, de nuevo muchos son conocidos y aparecen en la literatura. Por ejemplo, una corona de silicio típica puede venir representada en la estructura siguiente:

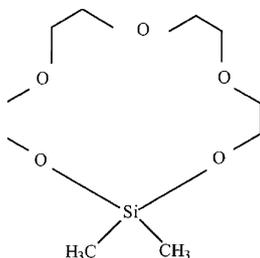


5 Donde aquí R³ y R⁴ son grupos orgánicos que propiamente no provocan la polimerización del monómero de cianoacrilato, R⁵ es H o CH₃ y n es un entero entre 1 y 4. Los ejemplos de los grupos R³ y R⁴ son los grupos R, los grupos alcoxí C₁₋₂₀, como el grupo metoxi y los grupos C₆₋₂₀-ariloxi, como el grupo fenoxi. Los grupos R³ y R⁴ pueden contener sustituyentes halógenos u otros sustituyentes, siendo un ejemplo el trifluorpropilo. Sin embargo, los grupos no adecuados como los grupos R⁴ y R⁵ son grupos básicos, como los grupos amino, amino sustituido y alquilamino.

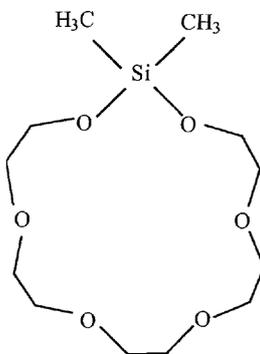
10 Ejemplos específicos de los compuestos de éteres corona de sílice útiles en las composiciones de la invención incluyen:



Dimetilsila-11-corona-4;



15 Dimetilsila-14-corona-5;



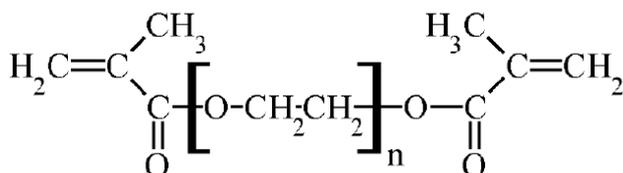
20 Y dimetilsila-17-corona-6.

Ver, por ejemplo, la patente americana nr. 4.906.317 (Liu).

Muchas ciclodextrinas se pueden utilizar en conexión con la presente invención. Por ejemplo, las descritas y reivindicadas en la patente americana nr. 5.312.864 (Wenz), como los derivados del grupo hidroxilo de una α,β o bien γ -

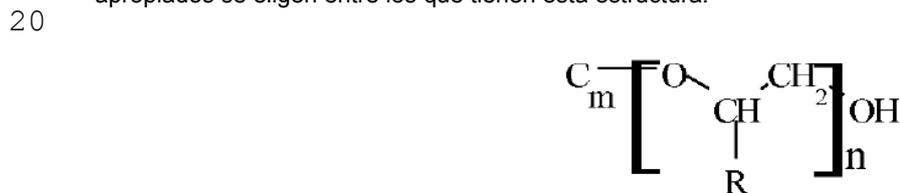
ciclodextrina, que es al menos parcialmente soluble en el cianoacrilato. Estas serían elecciones apropiadas para utilizar aquí como el primer componente acelerador.

5 Por ejemplo, los di(met)acrilatos de polietilenglicol adecuados para ser utilizados aquí, incluyen los que están en la estructura siguiente:



10 Donde n es mayor a 3, dentro del intervalo de 3 a 12, siendo n igual a 9 como el valor especialmente deseado. Ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA, (donde n es aproximadamente 4) PEG 400 DMA (donde n es aproximadamente 9), PEG 600 DMA (donde n es aproximadamente 14), y PEG 800 DMA (donde n es aproximadamente 19), donde el número (por ejemplo, 400) representa el peso molecular medio de la porción de glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato, expresado como gramos/mol (es decir, 400 g/mol). Un PEG DMA especialmente deseable es PEG 400 DMA.

15 Y de los compuestos hídricos etoxilados (o bien de los alcoholes grasos etoxilados que se pueden emplear), los apropiados se eligen entre los que tienen esta estructura:



20 Donde C_m puede ser una cadena lineal o ramificada de C₁₋₂₀-alquilo o C₂₋₂₀-alqueno, m es un entero entre 1 y 30, como entre 5 y 20, n es un entero entre 2 y 30, como entre 5 y 15 y R puede ser H o un grupo alquilo, como el C₁₋₆-alquilo.

25 Cuando se utiliza, el acelerador abrazado por las estructuras anteriores se debería incluir en las composiciones en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente un 0,01% hasta un 10% en peso, siendo el intervalo entre el 0,1 y aproximadamente el 0,5% en peso el deseable, y el 0,4% en peso de la composición total el especialmente deseable.

30 En las composiciones de cianoacrilato se suele encontrar un paquete de estabilizador. El paquete de estabilizador puede incluir uno o más estabilizadores de radicales libres y estabilizadores aniónicos, con una identidad y cantidad bien conocidas por los expertos. Ver, por ejemplo, las patentes americanas 5.530.037 y 6.607.632.

35 Se pueden incluir otros aditivos en las composiciones de cianoacrilato de la invención que confieran unas propiedades físicas adicionales, como una resistencia mayor al impacto, un grosor (por ejemplo, el metacrilato de polimetilo "PMMA"), tixotropía (por ejemplo, el humo de sílice), color, y una mayor resistencia a la degradación térmica (por ejemplo, compuestos de maleimida como el N,N'-meta-fenilenbismaleimida (ver patente americana nr. 3.988.299 (Malofsky). Aditivos como los compuestos mono, poli o hétéroaromáticos caracterizados por al menos tres sustituciones en un anillo aromático de los mismos, siendo dos o más grupos con efecto de retirada de electrones (patente americana nr. 5.288.794 (Attarwala), ciertos compuestos quinoides (patente americana nr. 5.306.752 (Attarwala)), ciertos compuestos que contienen sulfuro, como un anhídrosulfita, un sulfóxido, una sulfita, un sulfonato, un metano-sulfonato o un p-toluensulfonato (patente americana nr. 5.328.944 (Attarwala)), o ciertos compuestos que contienen sulfuro, como un sulfinato, un compuesto de naftosultona de sultinato cíclico sustituido por al menos un grupo con un fuerte efecto de retirada de electrones al menos tan fuerte como los grupos nitro (patente americana nr. 5.424.343 (Attarwala), y agentes de alquilación como el cloruro de polivinil bencilo, cloruro de 4-nitrobencilo, y combinaciones de los mismos, agentes de sililación y combinaciones de los mismos (patente americana nr. 6.093.780) (Attarwala)). Por lo tanto, dichos aditivos se pueden elegir entre ciertos materiales ácidos (como el ácido cítrico), agentes de tixotropía o gelificantes, espesantes, colorantes, agentes que incrementan la resistencia a la degradación térmica, y combinaciones de los mismos. Ver, por ejemplo, la solicitud de patente americana nr. 2006/0094833 y las patentes

americanas nr. 5.306.752, 5.424.344 y 6.835.789.

Estos aditivos se pueden utilizar individualmente en las composiciones de la invención en una cantidad entre un 0,05% y un 20%, de manera que lo deseable sea entre un 1% y un 15%, preferiblemente entre un 5% y un 10% en peso, dependiendo naturalmente de la identidad del aditivo.

Las composiciones de la invención se pueden preparar también en un formato de dos partes, en el cual el componente de cianoacrilato esté presente en una cámara de un cartucho de doble cámara y el compuesto abrazado por la estructura A esté presente en una segunda cámara. El contenido de la primera y de la segunda cámara se puede expresar y mezclar por medio de una tobera mezcladora. La composición así mezclada se puede aplicar luego al sustrato deseado previamente al acoplado.

Además, la composición de la invención se puede esparcir y aplicar en dos etapas. Es decir, se puede aplicar primero a una superficie de sustrato el compuesto abrazado por la estructura A y a continuación tiene lugar la aplicación de una composición de cianoacrilato. El compuesto abrazado por la estructura A se puede disolver o dispersar en un líquido, que se podrá evaporar o bien retirar de la superficie del sustrato previamente a la aplicación de la composición de cianoacrilato. El líquido utilizado para disolver o dispersar el compuesto abrazado por la estructura A tiene un punto de ebullición superior y puede ser reactivo por si solo y es deseable que un residuo de líquido quede sobre la superficie del sustrato.

En otro aspecto de la invención, se dispone de un método de preparación de las composiciones adhesivas de cianoacrilato así descritas. El método incluye el aporte de un componente de cianoacrilato y su mezcla con un compuesto abrazado por la estructura A tal como se ha definido antes.

En otro aspecto de la invención, se dispone de un método de enlace de dos sustratos, el cual incluye aplicar a al menos uno de los sustratos una composición adhesiva de cianoacrilato tal como se ha descrito antes, y posteriormente unir los sustratos el tiempo suficiente para permitir que se fije el adhesivo. Para muchas aplicaciones, el sustrato el sustrato se debería quedar fijado por las composiciones de la invención en menos de 150 segundos, y dependiendo del sustrato aproximadamente unos 30 segundos. Además, la composición de la invención debería desarrollar una resistencia a la cizalladura en los sustratos entre los cuales se ha aplicado, así como una resistencia al impacto lateral y a la fractura.

Estos aspectos de la invención se ilustrarán más adelante con los ejemplos siguientes.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se ha evaluado la resistencia al corte por tracción de cuatro muestras sobre una variedad de sustratos.

Las muestras 1-4 se preparaban mezclando los constituyentes indicados durante un periodo de tiempo suficiente para garantizar la homogeneidad sustancial de los constituyentes. Normalmente serían suficientes unos 30 minutos, dependiendo naturalmente de la cantidad de constituyentes utilizados.

Tabla 1

Constituyentes		Muestra no. /cantidad (% en peso)			
Tipo	Identidad	1	2	3	4
CA	Etil-2-CA	91,75	91,75	98,67	98,64
Compuesto A	CIC ¹	--	0,5	--	0,03
Acelerador	Éter de corona	0,25	0,25	0,26	0,26
Estabilizador	BF ₃	2	2	1,07	1,07
Espesante	PMMA	6	6	--	--

Se aplicaba cada muestra a los sustratos que se indican a continuación en la tabla 2 y se medía la resistencia al corte por tracción.

Se medía la resistencia al corte por tracción usando sustratos metálicos o de plástico de 1"x4"x1/8" (2,54 cm x 10,12 cm x 0,3 cm), con un recubrimiento de 0,5 pulgadas al cuadrado (1,27 cm²) de los sustratos, y la muestra entre los recubrimientos de sustrato. Se dejaba que la muestra se endureciera a temperatura ambiente durante 24 horas y transcurrido este tiempo se medía la resistencia del enlace resultante usando un instrumento Instron. Todo ello queda registrado en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Resistencia al corte por tracción en psi (conversión a kPa)/sustrato	Muestra no.			
	1	2	3	4
Acero blando	10,74(74,05)	18,03(124,31)	8,52(58,74)	14,41(99,35)
Aluminio	10,37(71,50)	15,99 (110,25)	10,46 (72,12)	14,16 (97,63)
PVC	13,27 (91,49)	8,84 (60,95)	--	--
PC	2,81 (19,37)	2,57 (17,72)	--	--
ABS	9,57 (65,98)	9,96 (68,67)	--	--

5 Además, la resistencia al corte por tracción de las muestras números 3 y 4 se evaluaba sobre sustratos de acero blando y aluminio después de un proceso de curado de 24 horas a una temperatura de 60°C, como antes. Los resultados se registran a continuación en la tabla 3.

Tabla 3

Resistencia al corte por tracción en psi (conversión a kPa)/sustrato	Muestra no.	
	3	4
Acero blando	9,7 (68,88)	22,64(156,10)
Aluminio	14,93 (102,94)	18,71 (129,00)

10 De los resultados obtenidos en las tablas 2 y 3 se puede deducir que las composiciones de cianoacrilato de la presente invención presentan una elevada resistencia al corte por tracción en los sustratos metálicos y una resistencia a la tracción comparable en los sustratos de plástico, aparte del PVC. Además, la solidificación a una temperatura de 15 60°C parece que aumenta dramáticamente la resistencia al corte por tracción de las composiciones no espesadas de cianoacrilato, en particular donde los sustratos tienen una estructura a base de acero blando.

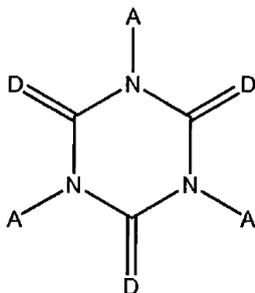
20 Se aprecia también que ciertas características de la invención que se aclaran al ser descritas en el contexto de las configuraciones aparte, pueden darse combinadas en una única configuración. En cambio, varios rasgos de la invención que se describen en el contexto de una única invención, pueden darse por separado o bien en alguna sub-combinación adecuada.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de cianoacrilato que comprende:

5

- (a) Un componente de cianoacrilato; y
 (b) Un compuesto abrazado por la estructura A:

A

10

donde D independientemente, es un elemento del grupo formado por O y S, y A, independientemente, es un elemento del grupo compuesto por hidrógeno, grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos alqueno que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen entre 6 y 20 átomos de carbono, con o sin interrupción o sustitución por un elemento procedente del grupo formado por halógenos, silicona, grupos hidroxí, ésteres y sulfatos, siempre que al menos un A no sea H y que al menos un A tenga al menos un grupo carboxilo enlazado.

15

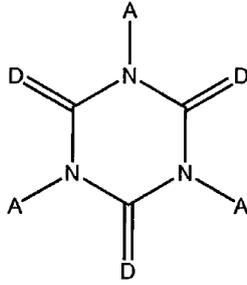
2. Composición conforme a la reivindicación 1, que comprende además un acelerador.
3. Composición conforme a la reivindicación 2, donde el acelerador es un elemento del grupo compuesto por calixarenos y oxalixarenos, coronas de sílice, éteres corona, ciclodextrinas, dimetacrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.
4. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende un espesante.
5. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende un tixótropo.
6. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de manera que en el compuesto D es O y A es el ácido etilencarboxílico.
7. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto está presente en una cantidad entre 0,01 y aproximadamente un 10% en peso.
8. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un material de relleno.
9. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una cantidad estabilizante de un estabilizador ácido y un inhibidor de radicales libres.
10. Procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el componente de cianoacrilato se elige de los materiales en la estructura $H_2C=C(CN)-COOR$, donde R se elige entre los grupos C_{1-15} -alquilo, C_{2-20} -alcoxialquilo, C_{3-20} -cicloalquilo, C_{2-20} -alqueno, C_{7-20} -aralquilo, C_{6-20} -arilo, alilo y C_{1-15} -haloalquilo.
11. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el componente de cianoacrilato comprende el 2-cianoacrilato de etilo.
12. Productos de reacción de la composición adhesiva de cianoacrilato conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

50

13. Procedimiento para unir dos sustratos, que comprende las siguientes etapas:
 Aplicar una composición adhesiva de cianoacrilato conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 11 a al menos uno de los sustratos y
 Unir los sustratos durante un tiempo suficiente para permitir que la composición se fije.

- 5
 14. Método para preparar una composición adhesiva de cianoacrilato conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:

10
 Proporcionar un componente de cianoacrilato y combinarlo con la mezcla de un compuesto abrazado por la estructura A:



A

15
 20
 donde D independientemente, es un elemento del grupo formado por O y S, y A, independientemente, es un elemento del grupo compuesto por hidrógeno, grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos alqueno que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, grupos alquino que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen entre 6 y 20 átomos de carbono, con o sin interrupción o sustitución por un elemento procedente del grupo formado por halógenos, silicona, grupos hidroxilo, ésteres y sulfatos, siempre que al menos un A no sea H y que al menos un A tenga al menos un grupo carboxilo enlazado.