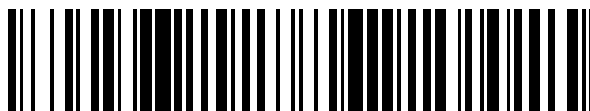


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 358**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/00** (2006.01)

**C09J 133/22** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2007 E 07862917 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 2092017**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato que contienen dispersiones de partículas núcleo-cubierta de goma en (met)acrilatos**

30 Prioridad:

**19.12.2006 US 870717 P**

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

**04.02.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ATTARWALA, SHABBIR;  
LI, LING y  
COCCO, JOHN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 441 358 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de cianoacrilato que contienen dispersiones de partículas núcleo-cubierta de goma en (met)acrilatos

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención proporciona una composición de cianoacrilato que comprende un componente de cianoacrilato, y un componente de partículas núcleo-cubierta de goma que tiene un tamaño de partícula en el rango de 3 nm a 1000 nm disperso en una matriz curable de (met)acrilato.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Las composiciones de cianoacrilato son bien conocidas como uno de los componentes adhesivos reactivos, que son de unión rápida y adecuada para aplicaciones en varios sustratos. 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, New York, 3<sup>a</sup> ed. (1990). Ver también G. H. Millet, "Cyanoacrylate Adhesives" en Structural Adhesives: Chemistry and Technology, SR Hartshorn, ed., Plenum Press, New York, p. 249-307 (1986).

20 Las partículas núcleo-cubierta de goma se conocen, y están disponibles para la venta comercialmente por varios proveedores, incluyendo Kaneka Corporation, Hanse Chemie y Wacker Chemie GmbH. Algunas de estas partículas núcleo-cubierta de goma están disponibles comercialmente como dispersiones en una resina epoxi.

25 La patente US. Nº 5.994.464 (Ohsawa) describe y reivindica una composición de adhesivo de cianoacrilato que comprende (a) un monómero de cianoacrilato, (b) un elastómero que tiene una Tg por debajo de -10 °C, miscible o compatible con el monómero de cianoacrilato, y (c) una partícula núcleo-cubierta de goma que tiene un núcleo de un acrilato de alquilo polimerizado, en el que el grupo alquilo tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y, opcionalmente, un monómero copolimerizable y una cubierta de un polímero de metacrilato de metilo y un monómero copolimerizable con el mismo. El elastómero se selecciona a partir de un copolímero de acrilonitrilo - butadieno y un copolímero de monómero de éster (met)acrílico de alqueno inferior. La partícula núcleo-cubierta de goma es compatible, pero no miscible con el monómero de cianoacrilato y se prepara mediante la congelación de un látex, la descongelación del látex congelado, y luego la liofilización del látex descongelado.

35 A pesar del estado de la técnica, sería deseable proporcionar composiciones de cianoacrilato que contienen partículas núcleo-cubierta de goma en una dispersión premezclada para proporcionar al usuario final con opciones de producto de cianoacrilato adicionales, particularmente con opciones de producto de cianoacrilato que tienen una dureza mejorada.

40 Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición de cianoacrilato que comprende un componente de cianoacrilato, y un componente de núcleo-cubierta de goma que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 3 nm a 1000 nm disperso en una matriz curable de (met)acrilato.

45 Más específicamente, el componente de núcleo-cubierta de goma debe tener un contenido de partículas en la que al menos el 90 % de las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula en el intervalo de 3 nm a 500 nm.

50 Además, para formar la premezcla del componente de núcleo-cubierta de goma debe dispersarse en matrices curables de (met)acrilato en una cantidad en el intervalo de 5 % en peso a aproximadamente 75 % en peso, tal como en el intervalo de 15 % en peso a aproximadamente 65 % en peso, deseablemente en una cantidad en el intervalo de 25 % en peso a aproximadamente 50 % en peso.

55 El componente de núcleo-cubierta de goma / dispersión de premezcla en matriz curable de (met)acrilato debe estar presente con el componente de cianoacrilato en una cantidad en el intervalo de 5 % en peso a aproximadamente 65 % en peso, tal como en una cantidad en el intervalo de 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, deseablemente en una cantidad en el intervalo de 15 % en peso a aproximadamente 35 % en peso y más deseablemente en una cantidad en el intervalo de 20 % en peso a aproximadamente 25 % en peso %.

60 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición de cianoacrilato que comprende un componente de cianoacrilato, y un componente de núcleo-cubierta de goma que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 3 nm a 1000 nm disperso en una matriz curable de (met)acrilato.

65

Más específicamente, el componente de núcleo-cubierta de goma debe tener una partícula en la que al menos el 90 % de las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula en el intervalo de 3 nm a 500 nm.

5 La nanopartícula de núcleo-cubierta de goma debe tener un núcleo de un polímero de goma y una cubierta de un polímero cristalino y ser compatible, pero no miscible con el monómero de cianoacrilato.

10 Tales nanopartículas de núcleo-cubierta de goma generalmente tienen un núcleo compuesto de un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de goma (es decir, una temperatura de transición vítrea inferior a alrededor de 0 °C, por ejemplo, inferior a alrededor de - 30 °C) rodeado por una cubierta compuesta de un material polimérico no elastomérico (es decir, un polímero termoplástico o termoestable / entrecruzado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, mayor que aproximadamente 50 °C). Por ejemplo, el núcleo puede estar compuesto de un homopolímero o copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tales como monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos, o similares) mientras que la cubierta puede estar compuesta de un polímero o copolímero de uno o más monómeros tales como (met)acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo), ácidos y anhídridos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico), (met)acrilamidas, y similares, que tienen una temperatura de transición vítrea adecuadamente alta. Otros polímeros de goma también pueden utilizarse convenientemente para el núcleo, incluyendo polibutilacrilato o elastómero de polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano particularmente entrecruzado). La partícula de goma puede estar compuesta por más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material gomoso puede estar rodeado de un segundo núcleo de un material de goma diferente o el núcleo de goma puede estar rodeado por dos cubiertas de diferente composición o la partícula de goma puede tener la estructura de núcleo blando, cubierta dura, cubierta blanda, cubierta dura). En una forma de realización de la invención, las partículas de goma utilizadas se componen de un núcleo y al menos dos capas concéntricas que tienen composiciones y / o propiedades químicas diferentes. O bien el núcleo o la cubierta o ambos se pueden entrecruzar (por ejemplo, iónicamente o covalentemente). La cubierta puede estar injertada sobre el núcleo. El polímero que comprende la cubierta puede llevar uno o más tipos diferentes de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epoxi) que son capaces de interactuar con otros componentes de las composiciones de la presente invención.

30 Normalmente, el núcleo comprenderá desde aproximadamente 50 a aproximadamente el 95 por ciento en peso de las partículas de goma mientras que la cubierta comprenderá desde aproximadamente 5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de las partículas de goma.

35 Las partículas de goma núcleo-cubierta son del tamaño de escala nano. Es decir, las partículas de goma tienen un diámetro medio de menos de aproximadamente 500 nm, tal como menos de aproximadamente 200 nm, deseablemente en el intervalo de 25 a 100 nm.

40 Los métodos de preparación de partículas de goma que tienen una estructura de núcleo-cubierta son bien conocidos en la materia y se describen, por ejemplo, en las patentes US N ° 4.419.496, 9.778.851, 5.981.659, 6.111.015, 6.197.142 y 6.180.693, cada uno de los cuales se incorporan en este documento en su totalidad por referencia.

45 Las partículas de goma que tienen una estructura de núcleo-cubierta se pueden preparar como una mezcla madre, donde las partículas de goma están dispersas en una matriz. En el contexto de la presente invención, la matriz es una matriz de (met)acrilato. Por ejemplo, las partículas de goma normalmente se preparan como dispersiones o emulsiones acuosas. Tales dispersiones o emulsiones se pueden combinar con la resina epoxi deseada o mezcla de resinas epoxi y el agua y otras sustancias volátiles se separan por destilación o proceso similar. Un método de preparación de tales mezclas madre se describe con más detalle en la Publicación de Patente Internacional N ° WO 2004/108825, incorporada aquí en su totalidad por referencia. Por ejemplo, un látex acuoso de partículas de goma puede ponerse en contacto con un medio orgánico que tenga una solubilidad parcial en agua y luego con otro medio orgánico que tenga una solubilidad parcial en agua menor que el primer medio orgánico para separar el agua y para proporcionar una dispersión de las partículas de goma en el segundo medio orgánico. Esta dispersión puede entonces mezclarse con la(s) resina(s) epoxi deseada(s) y separar las sustancias volátiles mediante destilación o proceso similar, para proporcionar la mezcla madre.

55 Las dispersiones particularmente adecuadas de partículas de goma que tienen una estructura de núcleo-cubierta en una matriz de resina epoxi están disponibles a partir de Kaneka Corporation, como la Kaneka MX-120 (mezcla madre de 25 % en peso de goma de núcleo-cubierta de tamaño nanométrico en un éter de diglicidilo de matriz A de bisfenol) y Kaneka MX-156. Aquí, de nuevo la matriz es una matriz de (met)acrilato.

60 La fase núcleo y la fase de la cubierta de la partícula núcleo-cubierta de goma pueden injertarse entre sí. Estas nanopartículas núcleo-cubierta de goma se pueden preparar por un método de polimerización en emulsión continua, de múltiples etapas, que se denomina método de polimerización en emulsión de siembra de varios pasos, donde el polímero en un paso posterior, se somete a la siembra de polimerización sucesivamente en la presencia del polímero de un paso anterior. En primer lugar, el látex de siembra se prepara por polimerización en emulsión, a

65

continuación, una porción de núcleo se prepara mediante polimerización por siembra, y la polimerización por siembra se repite entonces, mediante el cual se obtiene una partícula núcleo-cubierta de goma.

5 Por lo tanto, la polimerización de partículas de siembra se puede realizar usando un monómero, tal como metacrilato de metilo o acrilato de etilo.

10 La polimerización del núcleo se puede realizar usando polimerización en emulsión de un dieno conjugado o un monómero de acrilato de alquilo (que tiene un grupo alquilo con 2 a 8 átomos de carbono), en presencia de látex de siembra. De esta manera, se obtiene un núcleo basado en un polímero de goma que tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente por debajo de -10 ° C. Ejemplos del dieno conjugado incluyen, por ejemplo, butadieno, isopreno, o cloropreno, siendo el butadieno particularmente deseable. Ejemplos del acrilato de alquilo incluyen, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, o acrilato de 2-etilhexilo, siendo acrilato de butilo particularmente deseable.

15 En la copolimerización del núcleo, junto con el acrilato de alquilo se puede usar un monómero copolimerizable con el mismo, ejemplos de los cuales incluyen monómeros aromáticos de vinilo y vinilideno tales como estireno, viniltolueno, y metilestireno, cianuro de vinilo y monómeros de cianuro de vinilideno, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y metacrilatos de alquilo tales como metacrilato de metilo y metacrilato de butilo.

20 Un monómero entrecruzable y un monómero de injerto son deseables como comonómeros. Como ejemplos del monómero entrecruzable existen los monómeros aromáticos de divinilo tales como divinilbenceno, así como los poliacrilatos de polioles alcanos o polimetacrilatos de polioles alcanos, tales como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de butilenglicol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de oligoetilenglicol, dimetacrilato de oligoetilenglicol, diacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, y trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de butileno con glicol y diacrilato de hexanodiol ser particularmente deseable. Como ejemplos del monómero de injerto son ésteres de alilo de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, e itaconato de dialilo, siendo el metacrilato de alilo particularmente deseable.

25 30 Es preferible que la proporción del núcleo de polímero de goma esté en el intervalo de 50 a 90 % en peso de la totalidad de la partícula núcleo-cubierta de goma.

35 En la preparación de la partícula núcleo-cubierta de goma, como iniciador de la polimerización en la polimerización en emulsión de monómeros se pueden utilizar, por ejemplo, iniciadores de persulfato tales como persulfato de sodio y persulfato de potasio, iniciadores de tipo azo tales como azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-amidinopropano) dihidrocloruro, 2,2'-azobis(2-imidazolina-2-il)propano, y metilpropanoisobutirato de dimetilo, y los iniciadores de peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de diisopropil-benceno.

40 La cubierta de polímero se prepara mediante polimerización de metacrilato de metilo o estireno y un monómero copolimerizable con el mismo en la presencia del látex de núcleo para formar un polímero vítreo que tiene una T<sub>g</sub> por encima de la temperatura ambiente, preferiblemente por encima de 60 °C, como una capa más externa. Ejemplos del monómero copolimerizable con metacrilato de metilo son los monómeros polimerizables de vinilo tales como acrilatos de alquilo, por ejemplo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, metacrilatos de alquilo, por ejemplo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo, monómeros aromáticos de vinilo y vinilideno, por ejemplo, estireno, viniltolueno y metilestireno, y monómeros de cianuro de vinilo y de cianuro de vinilideno, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Particularmente preferidos son acrilato de etilo, estireno y acrilonitrilo. Como ejemplos del monómero copolimerizable con estireno existen monómeros polimerizables de vinilo tales como acrilatos de alquilo, por ejemplo, acrilato de metilo y acrilato de etilo, metacrilatos de alquilo, por ejemplo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, monómeros aromáticos de vinilo y vinilideno, por ejemplo, viniltolueno y metilestireno, y monómeros de cianuro de vinilo y de cianuro de vinilideno, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, siendo el metacrilato de metilo y acrilonitrilo particularmente preferidos.

55 En la partícula núcleo-cubierta de goma preparada de acuerdo con la presente invención puede estar presente una capa o capas de polímero, a saber, la capa o capas intermedias, entre el núcleo y la capa de polímero final, o la cubierta. Después de la formación de la semilla o núcleo, dicha capa intermedia se puede formar seleccionando adecuadamente, por ejemplo, un monómero polimerizable que contiene un grupo funcional tal como metacrilato de glicidilo o de ácido carboxílico insaturado, un monómero polimerizable que forma un polímero vítreo, tales como metacrilato de metilo, o un monómero polimerizable que forma un polímero de goma tal como acrilato de butilo, y sometiendo después el monómero seleccionado de este modo a la polimerización en emulsión.

60 Por ejemplo, el núcleo puede estar formado predominantemente a partir de materias primas de polibutadieno, poliacrilato, mezcla de polibutadieno / acrilonitrilo, polioles y / o polisiloxanos o cualquier otros monómeros que proporcionan una baja temperatura de transición vítrea. Las capas exteriores pueden estar formadas predominantemente a partir de materias primas de polimetilmetacrilato, poliestireno o cloruro de polivinilo o cualquier otros monómeros que dan una temperatura de transición vítrea más alta.

65

La partícula núcleo-cubierta de goma fabricada de esta manera se puede dispersar en una matriz de (met)acrilato, con el (met)acrilato seleccionado de (met)acrilatos que son líquidos en la temperatura de formulación o de la preparación. Por ejemplo, los ejemplos de (met)acrilatos incluyen monómeros de (met)acrilato adecuados para uso como componente de (met)acrilato en la presente invención escogidos entre una amplia variedad de materiales, tales como los representados por  $H_2C = CGCO_2R^8$ , donde G puede ser hidrógeno, grupos halógeno o alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y  $R^8$  se puede seleccionar entre grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alcarilo, aralquilo o arilo que tienen de 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente sustituido o interrumpido según sea el caso con silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbonato, amina, amida, azufre, sulfonato, sulfona y similares.

Pueden ser adecuados para su uso en el presente documento (met)acrilatos monofuncionales, como hidroxietil (met)acrilato ("HEMA"), hidroxipropil (met)acrilato ("HPMA"), acrilato de isobornilo ("IBOA"), y similares, particularmente en combinación con un (met)acrilato difuncional o trifuncional, como se expone a continuación.

Monómeros de (met)acrilato adicionales adecuados para su uso en este documento incluyen monómeros de (met)acrilato polifuncionales, tales como (met)acrilatos di- o trifuncionales como di(met)acrilatos de polietilenglicol ("PEGM"), (met)acrilatos y di(met)acrilatos de tetrahidrofurano, di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilatos de trimetilol propano ("TMPTMA"), dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilatos de trietilenglicol ("TRIEGMA"), di(met)acrilatos de tetraetilenglicol, di(met)acrilatos de dipropilenglicol, di(met)acrilatos de di-(glicol pentametileno), di(met)acrilatos de tetraetilenglicol, tetra(met)acrilatos de diglicerol, di(met)acrilatos de tetrametileno, di(met)acrilatos de etileno, di(met)acrilatos de neopentilglicol, y mono y di(met)acrilatos de bisfenol-A, tales como (met)acrilatos etoxilados de bisfenol-A ("EBIPMA"), y mono y di (met)acrilatos de bisfenol-F, tales como mono y di(met)acrilatos etoxilados de bisfenol-A.

Sin embargo, otros monómeros de (met)acrilato que se pueden usar en la presente invención incluyen porciones de (met)acrilato de silicona ("SiMA"), tales como las que se muestran y reivindican en la patente US. Nº 5.605.999 (Chu), cuya descripción se incorpora expresamente aquí por referencia. Por supuesto, también se pueden usar combinaciones de estos monómeros de (met)acrilato.

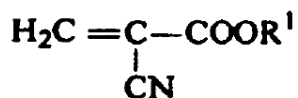
La partícula núcleo-cubierta de goma puede estar presente en el (met)acrilato de dispersión en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso, siendo deseable entre 15 y aproximadamente 25 % en peso.

Muchas de las partículas núcleo-cubierta de goma disponibles de Kaneka se cree que tienen un núcleo hecho de un copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno ("MBS"), donde el butadieno es el componente principal en la fase de partículas separadas, dispersas en resinas epoxi. Otras mezclas madre disponibles comercialmente de partículas núcleo-cubierta de goma dispersas en resinas epoxi incluyen GENIOPERL M23A (una dispersión de 30 % en peso de partículas núcleo-cubierta de goma en una resina epoxi aromática a base de diglicidil éter de bisfenol A; las partículas núcleo-cubierta de goma tienen un diámetro medio de alrededor de 100 nm y contienen un núcleo de elastómero de silicona entrecruzada en la que se ha injertado un copolímero de acrilato de epoxi-funcional); el núcleo de elastómero de silicona representa aproximadamente el 65 % en peso de las partículas núcleo-cubierta de goma), disponible de Wacker Chemie GmbH, Alemania.

Además, el componente de núcleo-cubierta de goma se debe dispersar en matrices curables de (met)acrilato en una cantidad en el intervalo de 1 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, tal como en el intervalo de 15 % en peso a aproximadamente 75 % en peso, deseablemente en una cantidad en el intervalo de 20 % en peso a aproximadamente 60 % en peso.

El componente de núcleo-cubierta de goma / dispersión de la matriz curable de (met)acrilato debe estar presente con el componente de cianoacrilato en una cantidad en el intervalo de 1 % en peso a aproximadamente 18 % en peso, tal como en una cantidad en el intervalo de 2 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, deseablemente en una cantidad en el intervalo de 4 % en peso a aproximadamente 12 % en peso.

El componente de cianoacrilato incluye al menos un monómero de cianoacrilato de la fórmula:



en la que  $R^1$  representa una cadena lineal o un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (que pueden estar sustituidos con un sustituyente tal como un átomo de halógeno o un grupo alcoxi), una cadena lineal o grupo alquenilo de cadena ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, una cadena lineal o grupo alquinilo de cadena ramificada que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo aralquilo o

5 cualquier grupo arilo. Los ejemplos específicos de R<sup>1</sup> son un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo alilo, un grupo metalilo, un grupo crotilo, un grupo propargilo, un grupo ciclohexilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo cresilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo 2-clorobutilo, un grupo trifluoroetilo, un grupo 2-metoxietilo, un grupo 3-metoxibutilo y un grupo 2-etoxietilo. El cianoacrilato de etilo es una opción particularmente deseable para su uso en las composiciones de la invención.

10 Un inhibidor de la polimerización aniónico se añade generalmente a las composiciones de cianoacrilato en una cantidad de aproximadamente 0,0001 a 10% en peso basado en el peso total de la composición, para aumentar la estabilidad de la composición durante el almacenamiento. Los ejemplos de inhibidores útiles incluyen dióxido de azufre, trióxido de azufre, óxido nítrico, fluoruro de hidrógeno, inhibidores orgánicos de sulfona, trifluoruro de boro y ácido metanosulfónico, ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos sulfónicos alifáticos, y sulfonas. La cantidad de inhibidor será adecuadamente cualquier cantidad conveniente con el fin de reducir la velocidad de curado de la composición. Deseablemente, los inhibidores de la polimerización aniónica están presentes en aproximadamente 0,0001 % a 15 aproximadamente 0,1 % en peso basado en el peso total de la composición.

20 Un inhibidor de la polimerización de radicales se añade generalmente también a las composiciones de cianoacrilato, en una cantidad de aproximadamente 0,001 a 2,0%, particularmente 0,03 a 0,5 %, basado en el peso total de la composición, con el fin de capturar radicales que se forman por la luz durante el almacenamiento. Tales inhibidores son normalmente de tipo fenólico e incluyen, por ejemplo, la hidroquinona y el éter monometílico de la hidroquinona. Otros inhibidores adecuados para su uso en este documento incluyen hidroxitolueno butilado e hidroxianisol butilado.

25 Se puede añadir un espesante para aumentar la viscosidad de la composición de cianoacrilato. Varios polímeros se pueden utilizar como espesantes, y los ejemplos incluyen poli(metacrilato de metilo) ("PMMA"), poli(metacrilato de etilo) ("PEMA"), copolímeros de tipo metacrilato, gomas acrílicas, derivados de celulosa, acetato de polivinilo y poli(cianoacrilato). Una cantidad adecuada de espesante es generalmente de aproximadamente 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente 5,0 a 25 % en peso, basado en el peso total de la composición de cianoacrilato.

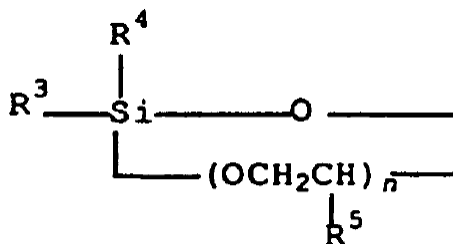
30 Los plastificantes se pueden añadir también al componente de cianoacrilato para una mayor ayuda en la durabilidad y la resistencia al impacto, el calor y a la humedad. El plastificante está presente preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 25 %, más preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 %, como aproximadamente 5 % a aproximadamente 10 %, en peso basado en el peso total de la composición.

35 Los perfumes, colorantes, pigmentos, y similares se pueden añadir a la composición de la invención en función de los propósitos de uso en cantidades que no afectan adversamente a la estabilidad del monómero de cianoacrilato. El uso de tales aditivos está dentro de la habilidad de los expertos en la materia de los adhesivos de cianoacrilato y no necesita ser detallado en el presente documento.

40 Los aceleradores que pueden ser útiles en las composiciones de cianoacrilato incluyen, por ejemplo, calixarenos oxalixarenos, y combinaciones de los mismos. De los calixarenos y oxalixarenos, muchos son conocidos, y se describen en la literatura de patentes. Véase, por ejemplo las patentes US N° 4.556.700, 9.622.919, 9.636.539, 9.695.615, 4.718.966, y 4.855.461, las descripciones de cada una de las cuales se incorporan expresamente aquí por referencia.

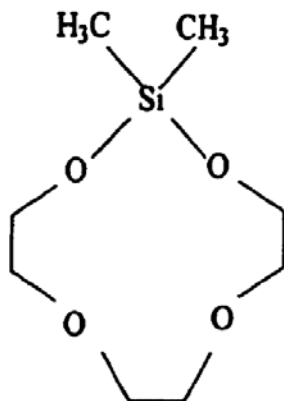
45 Otro componente acelerador potencialmente útil es un éter corona. Una gran cantidad de éteres corona son conocidos. Por ejemplo, los ejemplos que pueden ser utilizados en el presente documento, ya sea individualmente o en combinación, o en combinación con los calixarenos y oxalixarenos descritos anteriormente 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, 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, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1, 4-benzo-5-oxígeno-20-corona-7. Véase la patente US. N ° 4.837.260 (Sato), cuya descripción se incorpora expresamente aquí por referencia.

50 Otros aceleradores adecuados incluyen los descritos en la Patente US. N ° 5.312.864 (Wenz), que son derivados del grupo hidroxilo de un  $\alpha$ -,  $\beta$ - o ciclodextrina que es al menos parcialmente soluble en el cianoacrilato; en la patente US. N° 4.906.317 (Liu), que son compuestos silacorona para acelerar la fijación y curación en sustratos desactivantes como la madera, ejemplos de los cuales están dentro de la siguiente estructura:

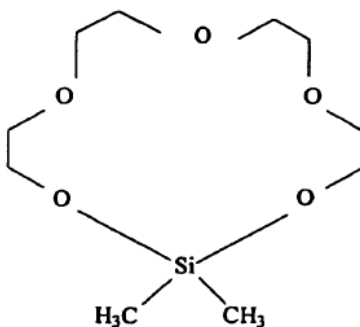


5 en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos orgánicos que no provocan ellos mismos la polimerización del monómero de cianoacrilato, R<sup>5</sup> es H o CH<sub>3</sub> y n es un número entero entre 1 y 4. Los ejemplos de grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> adecuados son grupos R, grupos alcoxi tales como metoxi, y grupos ariloxi tales como fenoxi. Los grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden contener halógeno u otros sustituyentes, siendo un ejemplo el trifluoropropilo. Sin embargo, los grupos no adecuados como grupos R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son grupos básicos tales como amino, amino sustituido y alquilamino.

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



15 dimetilsila-11-corona-4;



20 más específicamente, la patente '910 indica que fueron especialmente útiles los aditivos de endurecimiento para cianoacrilatos, gomas acrílicas; uretanos de poliéster; acetatos de etileno-vinilo; gomas fluoradas, polímeros de isopreno-acrilonitrilo; polietilenos clorosulfonados; y homopolímeros de acetato de polivinilo.

25 Los polímeros elastoméricos se describen en la patente '910 como homopolímeros de ésteres de alquilo de ácido acrílico; copolímeros de otro monómero polimerizable, tal como los alquenos inferiores, con un alquilo o éster de alcoxi de ácido acrílico, y copolímeros de alquilo o éster de alcoxi de ácido acrílico. Otros monómeros insaturados que se pueden copolimerizar con el alquilo y ésteres de alcoxi de acrílico incluyen dienos, compuestos insaturados que contienen halógeno reactivo y otros monómeros acrílicos tales como acrilamidas.

30 Un grupo de polímeros elastoméricos son copolímeros de acrilato de metilo y etileno, fabricados por DuPont, bajo el nombre de VAMAC, tales como VAMAC N123 y VAMAC B-124. VAMAC N123 y VAMAC B-124 son descritos por DuPont para ser un lote maestro de elastómero etilenacrílico.

- 5 Henkel Corporation (como sucesor de Loctite Corporation) ha vendido durante años desde el depósito de la patente '910 de productos adhesivos de cianoacrilato endurecidos con goma con el nombre comercial BLACK MAX, que utiliza como componente de endurecimiento de goma los materiales de DuPont llamados VAMAC B-124 y N123. Por lo tanto, estos materiales de DuPont se pueden usar para coendurecer la composición de la invención. Además, Henkel ha vendido en el pasado productos adhesivos de cianoacrilato endurecidos con goma claros y sustancialmente incoloros, a saber, LOCTITE 4203, 4204 y 4205, que emplean como componente de endurecimiento de goma el material de DuPont, VAMAC G. VAMAC G también puede ser utilizado para coendurecer la composición de la invención.
- 10 La goma VAMAC VCS parece ser la base de goma, de la que se componen los miembros restantes de la línea de productos VAMAC. VAMAC VCS (también llamado VAMAC MR) es un producto de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado de ácido carboxílico, que una vez formado está entonces sustancialmente libre de auxiliares de procesamiento tales como los agentes de liberación amina de octadecilo, complejos de ésteres de fosfato orgánico y / o ácido esteárico, y antioxidantes, tales como difenil-amina sustituido.
- 15 Recientemente, DuPont ha proporcionado para el mercado bajo la denominación comercial VAMAC VMX 1012 y VCD 6200, que son gomas elaborados a partir de etileno y acrilato de metilo. Se cree que la goma VAMAC VMX 1012 posee poco o ningún ácido carboxílico en la cadena principal del polímero. Al igual que la goma VAMAC VCS, las gomas VAMAC VMX 1012 y VCD 6200 están sustancialmente libres de auxiliares de procesamiento tales como los agentes de liberación de amina de octadecilo, complejos de ésteres de fosfato orgánico y / o ácido esteárico, y antioxidantes, tales como difenil-amina sustituido, citados anteriormente.
- 20 La composición de la invención puede también coendurecerse con un componente de endurecimiento de goma que tiene (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado de ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y combinaciones de (a) y (b), que una vez que los productos de reacción y / o dipolímeros se forman están entonces sustancialmente libre de coadyuvantes de procesamiento, tales como los agentes de liberación de amina de octadecilo (descrito por DuPont por estar disponible comercialmente de Akzo Nobel con el nombre comercial ARMEEN 18D), complejos de ésteres de fosfato orgánicos (descritos por DuPont por estar disponibles comercialmente de RT Vanderbilt Co., Inc. bajo el nombre comercial VANFRE VAM), ácido esteárico y / o cera de éter de polietilenglicol, y antioxidantes, tales como difenil amina sustituido (descritos por DuPont por estar disponibles comercialmente de Uniroyal Chemical bajo el nombre comercial NAUGARD 445).
- 25 Además, un material polímero construido a partir de metacrilato de polimetilo ("PMMA") y acrilato de polibutilo ("PB") puede estar implicado en la composición de la invención como un agente de coendurecimiento. Los materiales de polímero dentro de esta clase se denominan copolímeros de polimetilmetacrilato-bloque-polibutilacrilato-bloque de polimetilmetacrilato ("MAM").
- 30 Tal como informó el fabricante, Arkema Group, MAM es un copolímero de tres bloques, que consiste en aproximadamente 70 % de PMMA y 30% de PB. MAM se construye a partir de segmentos distintos, que proporciona la posibilidad de autoensamblaje a escala molecular. Es decir, M confiere dureza al polímero y A confiere propiedades elastoméricas al polímero. Un segmento de polímero duro tiende a ser soluble en cianoacrilatos, mientras que los segmentos elastoméricos proporcionan la dureza al cianoacrilato polimérico que se forma tras el curetaje. MAM también refuerza las propiedades mecánicas, sin comprometer las propiedades físicas inherentes. MAM está comercialmente disponible por Arkema Group, bajo el nombre comercial Nanostrength®, en la actualidad con dos calidades disponibles, es decir, M-22 y M-42.
- 35 Arkema promueve la línea de productos Nanostrength® como un copolímero de bloque acrílico que es miscible con muchos polímeros, la mayoría de los cuales, según el fabricante son las principales resinas epoxi industriales. Véase también la patente US N ° 6.894.113, en la que en su resumen la patente '113 habla de un material termoajustable con resistencia mejorada al impacto. La resistencia al impacto deriva de 1 a 80 % de un modificador de impacto que comprende al menos un copolímero que comprende bloques SBM, BM y MBM, en el que cada bloque está conectado al otro por medio de un enlace covalente o de una molécula intermedia conectada a uno de los bloques a través de un enlace covalente y al otro bloque a través de otro enlace covalente, M es un homopolímero de PMMA o un copolímero que comprende al menos 50 % en peso de metacrilato de metilo, B es incompatible con la resina termoajustable y con el bloque M y su temperatura de transición vítrea Tg es menor que la temperatura de funcionamiento del material termoajustable, y S es incompatible con la resina termoajustable, el bloque B y el bloque M y su Tg o su temperatura de fusión es mayor que la Tg de B. Se dice que S es ventajosamente un poliestireno y polibutadieno B.
- 40 Cuando se usa, el agente de coendurecimiento se puede poner en una cantidad de hasta aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo hasta aproximadamente un 5 % en peso, deseablemente por debajo de ese 2 % en peso hasta un 4 % en peso.
- 45 Los siguientes ejemplos describirán adicionalmente la presente invención.



**Ejemplos**

5 A continuación, se prepararon dispersiones de nanopartículas núcleo-cubierta de goma como premezclas en una matriz de (met)acrilato para la adición en un cianoacrilato, desestabilizado con 10 ppm de trifluoruro de boro. La matriz de (met)acrilato elegida es PEGMA. La muestra N° 1 se utiliza como control, ya que no contiene nanopartículas núcleo-cubierta de goma y la Muestra N° 7 se utiliza como otro control ya que no contiene PEGMA.

	Nº de muestra / Cantidad (gramos)						
	1	2	3	4	5	6	7
10 PEGMA	100	80	60	50	40	20	0
Nanopartícula núcleo-cubierta de goma	0	20	40	50	60	80	100
Total	100	100	100	100	100	100	100

15 Por lo tanto, la nanopartícula núcleo-cubierta de goma está presente en las dispersiones premezcladas en una cantidad respectivamente de 0, 20, 40, 50, 60, y 80 por ciento en peso en la matriz de (met)acrilato (aquí, PEGMA) y como control el 100 por ciento en peso.

20 Las composiciones de cianoacrilato se formulan con las dispersiones de premezcla identificadas anteriormente, cada una en un porcentaje en peso de 80 % de cianoacrilato y 20 % de dispersión de premezcla. Por lo tanto, al cianoacrilato de etilo (0,8 gramos) se le añade cada una de las dispersiones de premezcla (es decir, los números de muestra 1-7) en una cantidad de 0,2 gramos, produciendo las siguientes concentraciones de nanopartículas núcleo-cubierta de goma:

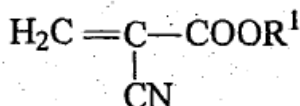
- 25 Formulación 1: 0 % de nanopartícula núcleo-cubierta de goma
- Formulación 2: 4 % de nanopartícula núcleo-cubierta de goma
- Formulación 3: 8 % de nanopartícula núcleo-cubierta de goma
- Formulación 4: 10% de nanopartícula núcleo-cubierta de goma
- 30 Formulación 5: 12 % de nanopartícula núcleo-cubierta de goma
- Formulación 6: 16 % de nanopartícula núcleo-cubierta de goma
- Formulación 7: 20 % de nanopartícula núcleo-cubierta de goma

35 Mientras que la formulación 1 no muestra ningún efecto de endurecimiento debido a la nanopartícula núcleo-cubierta de goma ya que no está presente ninguna, la Formulación 7 muestra una aglomeración de la nanopartícula núcleo-cubierta de goma, dando lugar a una mezcla pobre y una falta de homogeneidad. Las formulaciones 2-6 muestran diferentes grados de dureza debido a la nanopartícula núcleo-cubierta de goma sin el efecto de la aglomeración.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de cianoacrilato que comprende:

- 5 Un componente de cianoacrilato, y  
Un componente de núcleo-cubierta de goma dispersado en una matriz curable de (met)acrilato, en el que el componente de núcleo-cubierta de goma tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 3 nm a 100 nm.
- 10 2. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que el componente de núcleo-cubierta de goma se dispersa en la matriz curable de (met)acrilato en una cantidad en el intervalo de 1 % en peso a 95 % en peso.
3. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que el componente de núcleo-cubierta de goma se dispersa en la matriz curable de (met)acrilato en una cantidad en el intervalo de 15 % en peso a 75 % en peso.
- 15 4. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que el componente de núcleo-cubierta de goma se dispersa en la matriz curable de (met)acrilato en una cantidad en el intervalo de 20 % en peso a 60 % en peso.
5. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que el componente de núcleo-cubierta de goma / dispersión de matriz curable de (met)acrilato está presente con el componente de cianoacrilato en una cantidad en el intervalo de 1 % en peso a 18 % en peso.
- 20 6. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que el componente de núcleo-cubierta de goma / dispersión de matriz curable de (met)acrilato está presente con el componente de cianoacrilato en una cantidad en el intervalo de 2 % en peso a 15 % en peso.
- 25 7. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que el componente de núcleo-cubierta de goma / dispersión de matriz curable de (met)acrilato está presente con el componente de cianoacrilato en una cantidad en el intervalo de 4 % en peso a 12 % en peso.
- 30 8. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que el componente de cianoacrilato comprende uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste de al menos un monómero de  $\alpha$ -cianoacrilato de la fórmula:



- 35 en el que R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (que puede estar sustituido con un sustituyente tal como un átomo de halógeno o un grupo alcoxi), un grupo alqueno de cadena lineal o de cadena ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo aralquilo o cualquier grupo arilo.
- 40 9. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que la composición de cianoacrilato además comprende un agente de coendurecimiento seleccionado de entre el grupo que consiste de
- 45 - polímeros elastoméricos de un monómero de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico o (iii) acetato de vinilo,  
- productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado de ácido carboxílico, que una vez formados están entonces sustancialmente libres de auxiliares de procesamiento y antioxidantes,  
- productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado de ácido carboxílico, dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y
- 50 - componente de polímero, construido a partir de metacrilato de polimetilo y segmentos de acrilato de polibutilo y combinaciones de los mismos.
- 55 10. La composición de cianoacrilato de la reivindicación 1, en el que la composición de cianoacrilato además comprende un acelerador seleccionado del grupo que consiste en éteres corona, ciclodextrinas, silacoronas, calixarenos, y éteres corona.