

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 407**

51 Int. Cl.:

C08K 5/16	(2006.01)	C08F 290/06	(2006.01)
C08G 18/70	(2006.01)	C08G 18/76	(2006.01)
C08L 33/06	(2006.01)	C08G 18/67	(2006.01)
C09J 133/06	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/38	(2006.01)		
C09J 133/14	(2006.01)		
C09J 175/16	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2010** **E 10770297 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2424931**

54 Título: **Acelerantes del curado para composiciones curables anaerobias**

30 Prioridad:

01.05.2009 US 174652 P

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

08.06.2015

73 Titular/es:

HENKEL US IP LLC (50.0%)
One Henkel Way
Rocky Hill, CT 06067, US y
HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

MESSANA, ANDREW;
DWORAK, DAVID, P.;
JACOBINE, ANTHONY, F.;
BIRKETT, DAVID, P. y
WYER, MARTIN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 537 407 T3

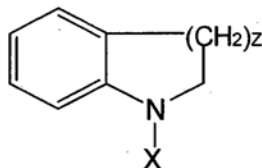
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Acclerantes del curado para composiciones curables anaerobias

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓNCampo de la invención

10 La presente invención se refiere a acclerantes del curado útiles para composiciones curables anaerobias, tales como adhesivos y sellantes. Los acclerantes del curado se construyen como resinas de (met)acrilato de uretano/urea/tiouretano a partir de dioles e incluyen una unidad abarcada dentro de la estructura A

A

15 donde X es alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados con al menos uno y preferentemente al menos dos grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH y z es 1-3.

Breve descripción de la tecnología relacionada

20 Las composiciones adhesivas anaerobias son generalmente bien conocidas. Véase por ejemplo R.D. Rich, "Anaerobic Adhesives" en Handbook of Adhesive Technology, 29, 467-79, A. Pizzi y K.L. Mittal, eds., Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1994), y las referencias bibliográficas citadas en ese documento. Sus usos son innumerables y las nuevas aplicaciones continúan en desarrollo.

25 Los adhesivos anaerobios convencionales incluyen comúnmente un monómero de éster de acrilato polimerizable libre de radicales, junto con un iniciador peroxi y un componente inhibidor. Normalmente, tales composiciones adhesivas anaerobias también contienen componentes acclerantes para aumentar la velocidad con que la composición se cura.

30 Las composiciones inductoras del curado anaerobias deseables para inducir una cura acclerada pueden incluir uno o más de sacarina, toluidinas, tales como N,N-dietil-p-toluidina ("DE-p-T") y N,N-dimetil-o-toluidina ("DM-o-T"), acetil fenilhidrazina ("APH"), ácido maléico y quinonas, tales como naftaquinona y antraquinona. Véase por ejemplo las Patentes de EE.UU. N° 3.218.305 (Kriebel), N° 4.180.640 (Melody), N° 4.287.330 (Rich) y N° 4.321.349 (Rich).

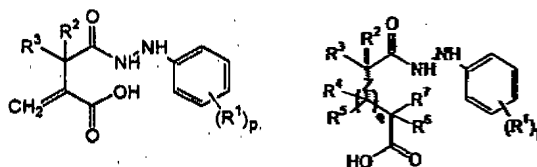
35 La sacarina y la APH se usan como componentes acclerantes del curado convencionales en sistemas de cura de adhesivos anaerobios. Los productos adhesivos anaerobios de la marca LOCTITE actualmente disponibles de Henkel Corporation usan sacarina sola o tanto sacarina como APH en la mayoría de sus adhesivos anaerobios. Estos componentes sin embargo se han sometido a un escrutinio regulador en ciertas partes del mundo, y esos esfuerzos se han llevado a cabo para identificar candidatos como reemplazamientos.

40 Los ejemplos de otros curativos para los adhesivos anaerobios incluyen tiocaprolactama (por ejemplo, Patente de EE.UU. N° 5.411.988) y tioureas [por ejemplo, Patente de EE.UU. N° 3.970.505 (Hauser) (tiourea de tetrametilo), Documento de Patente alemana N° DE 1 817 989 (tioureas de alquilo y tiourea de N,N'-diciiclohexilo) y N° 2 806 701 (tiourea de etileno) y Documento de Patente japonesa N° JP 07-308.757 (tioureas de acilo, alquilo, alquildeno, alquileo y alquilo)], ciertas de las últimas de las que se han usado comercialmente hasta hace aproximadamente veinte años.

50 Loctite (R&D) Ltd. descubrió una nueva clase de materiales -- pentalenos de tritiadiaz -- eficaces como curativos para composiciones adhesivas anaerobias. La adición de estos materiales en los adhesivos anaerobios como reemplazamiento para los curativos convencionales (tales como la APH) proporciona sorprendentemente al menos velocidades de cura y propiedades físicas comparables para los productos de reacción formados de los mismos. Véase la Patente de EE.UU. N° 6.583.289 (McArdle).

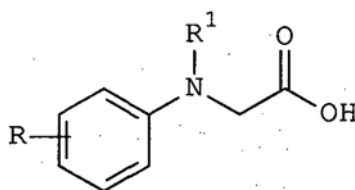
55 La Patente de EE.UU. N° 6.835.762 (Klemarczyk) proporciona una composición curable anaerobia basándose en un componente (met)acrilato con una composición que induce el curado anaerobio sustancialmente libre de acetil fenilhidrazina y ácido maléico y un compuesto acclerante del curado anaerobio que tiene el enlace - C(=O)-NH-NH- y un grupo ácido orgánico en la misma molécula, con la condición de que el compuesto acclerante del curado anaerobio excluya 1-(2-carboxiacrililoil)-2-fenilhidrazina. El acclerante del curado anaerobio está abarcado por:

60



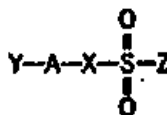
donde R^1-R^7 se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno y C_{1-4} ; Z es un enlace sencillo carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono; q es 0 o 1; y p es un entero entre 1 y 5, ejemplos de los que son fenilhidrazina de 3-carboxiacrililoilo, fenilhidrazina de metil-3-carboxiacrililoilo, fenilhidrazina de 3-carboxipropanoilo y fenilhidrazina de metilen-3-carboxipropanol.

La Patente de EE.UU. N° 6.897.277 (Klemarczyk) proporciona una composición curable anaerobia basada en un componente (met)acrilato con una composición que induce el curado anaerobio sustancialmente libre de sacarina y un compuesto acelerante del curado anaerobio dentro de la siguiente estructura



donde R se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, carboxilo y sulfonato, y R^1 se selecciona de hidrógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo y alquilarilo, un ejemplo del cual es fenil glicina y N-metil fenil glicina.

La Patente de EE.UU. N° 6.958.368 (Messana) proporciona una composición curable anaerobia. Esta composición está basada en un componente (met)acrilato con una composición que induce el curado anaerobio sustancialmente libre de sacarina y dentro de la siguiente estructura



donde Y es un anillo aromático, opcionalmente sustituido hasta cinco posiciones por un alquilo o un alcoxi C_{1-6} , o por grupos halo; A es $C=O$, $S=O$ u $O=S=O$; X es NH, O o S y Z es un anillo aromático, opcionalmente sustituido hasta cinco posiciones por un alquilo o un alcoxi C_{1-6} , o por grupos halo, o Y y Z tomados juntos pueden unirse al mismo anillo aromático o sistema de anillos aromáticos, con la condición de que cuando X es NH, la sulfimida o-benzoica se excluye de la estructura. Los ejemplos del compuesto acelerante del curado anaerobio abarcados por la estructura anterior incluyen ácido 2-sulfobenzoico anhídrido cíclico y 3H-1,2-benzoditiol-3-ona-1,1-dióxido.

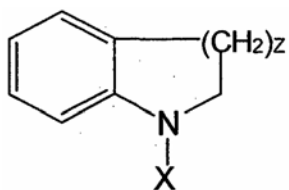
Three Bond Co. Ltd., Tokio, Japón ha descrito en el pasado como un componente en composiciones adhesivas anaerobias y sellantes un componente llamado tetrahydroquinolina ("THQ").

A pesar del estado de la técnica, hay un deseo en curso de encontrar tecnologías alternativas para acelerantes del curado anaerobios para diferenciar los productos existentes y proporcionar garantías de suministro en el caso de escasez o cese del suministro de materiales sin procesar. Además, ya que ciertos de los materiales sin procesar usados en las composiciones que inducen el curado anaerobios convencionales han sido objeto en un grado u otro de escrutinio regulador, los componentes alternativos para las composiciones que inducen el curado anaerobio serían deseables. En consecuencia, sería deseable identificar nuevos materiales que funcionen como componentes de cura en la cura de las composiciones anaerobiamente curables.

SUMARIO DE LA INVENCION

En el sentido más amplio, los productos de reacción se proporcionan por la presente invención que se preparan a partir de reactivos que comprenden:

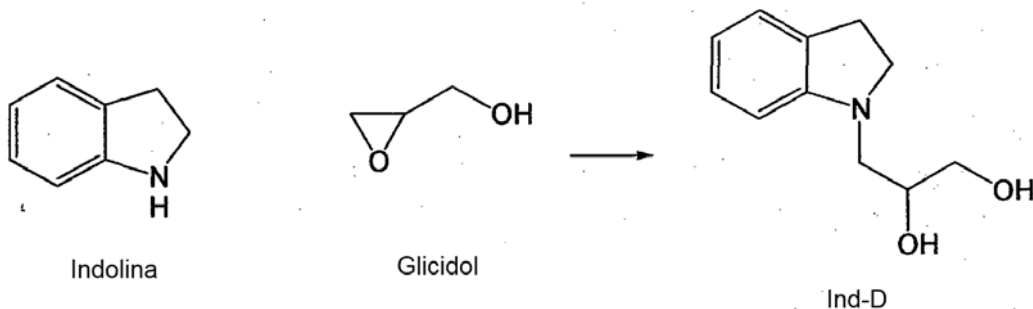
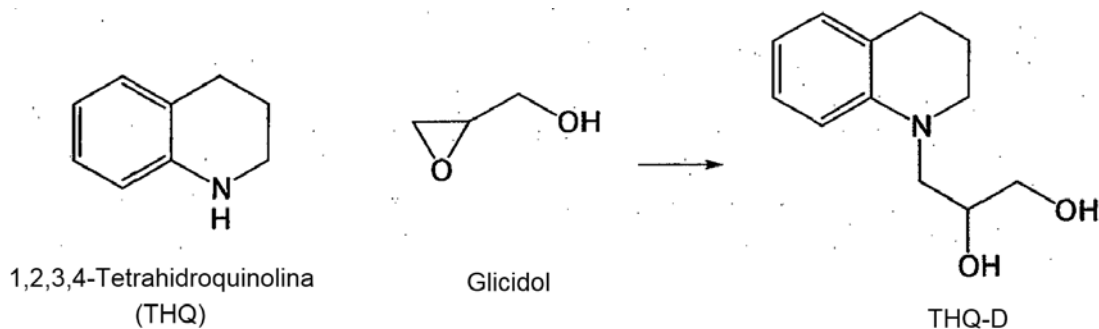
(a) compuestos dentro de la estructura A



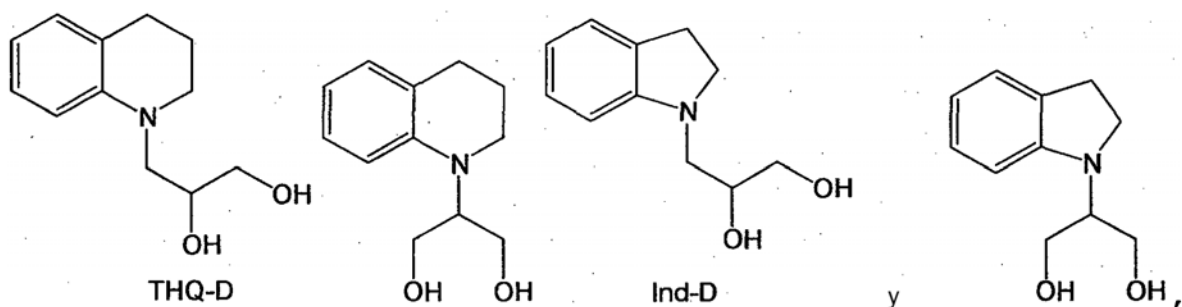
A

donde X es alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados con al menos uno y preferentemente al menos dos grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH y z es 1-3; y
(b) al menos un material isocianato funcional.

Por ejemplo, los compuestos dentro de la estructura A pueden prepararse como sigue:

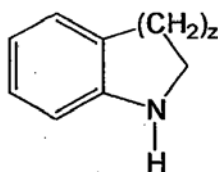


THQ-D e Ind-D son mezclas isoméricas, representadas como sigue:

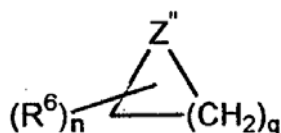


respectivamente.

La unidad en el acelerante del curado abarcada por la estructura A puede prepararse a partir de los reactivos que comprenden: (a) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos representados por la estructura I:

I

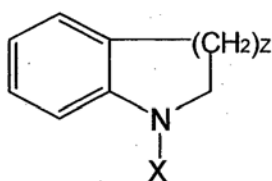
donde z es 1-3; y (b) al menos un compuesto seleccionado de los compuestos representados por la estructura II:



donde Z'' se selecciona de -O-, -S- o -NH-; q es 1-2, R⁶ se selecciona independientemente de hidroxialquilo, aminoalquilo o tioalquilo; y n es al menos 1, donde el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes independientemente seleccionados de -OH-, -NH₂- o -SH-.

El producto de reacción puede comprender también como un reactivo a partir del que se prepara (a) (met)acrilatos hidroxilo, tio y/o amino funcionales y éteres de vinilo hidroxilo funcionales, (b) un diol y/o (c) un componente (met)acrilato.

De esta manera, en un aspecto particularmente deseado, la presente invención se refiere a los acelerantes del curado útiles para las composiciones curables anaerobias, tales como adhesivos y sellantes. Los acelerantes del curado se construyen como resinas de (met)acrilato de uretano/urea/tiouretano a partir de dioles e incluye una unidad abarcada dentro de la estructura A

A

donde X es alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados con al menos uno y preferentemente al menos dos grupos seleccionados de -OH-, -NH₂ o -SH y z es 1-3.

Los métodos para fabricar los productos de reacción se proporcionan también por la presente invención, que se preparan a partir de reactivos que comprenden hacer reaccionar: (a) compuestos representados por la estructura A; y (b) al menos un material isocianato funcional; y (c) opcionalmente (met)acrilatos hidroxilo, tio y/o amino funcionales y éteres de vinilo hidroxilo funcionales; y (d) opcionalmente un componente (met)acrilato.

El producto de reacción es útil como un componente junto con un componente (met)acrilato y una composición que induce el curado anaerobio en la formulación de composiciones curables anaerobias, tales como adhesivos y sellantes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 representa una representación de la resistencia a la cizalla frente al tiempo de las composiciones adhesivas anaerobias que incluyen la Resina 1 (fabricada con aproximadamente un 7 % p/p de aducto de THQ-glicidol), algunas de las cuales usan los acelerantes del curado de la presente invención, en pasadores y casquillos de acero.

La Figura 2 muestra una representación de la resistencia a rotura hasta desprendimiento frente al tiempo de las composiciones adhesivas anaerobias que incluyen la Resina 2 (fabricada con aproximadamente un 3 % p/p de aducto de THQ-glicidol), algunas de las cuales usan los acelerantes del curado de la presente invención, en tuercas y tornillos de acero con un espaciador entre ellos.

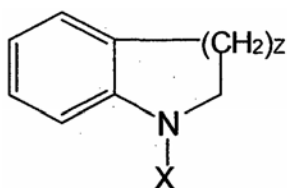
La Figura 3 muestra una representación de la resistencia prevaleciente hasta desprendimiento frente al tiempo de las composiciones adhesivas anaerobias que incluyen la Resina 3 (hecha de aproximadamente un 3 % p/p de aducto de indolina-glicidol), algunas de las cuales usan los acelerantes del curado de la presente invención, en tuercas y tornillos de acero con un espaciador entre ellos

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a productos de reacción útiles como acelerantes del curado para las composiciones anaerobias. La adición de tales productos de reacción como acelerantes del curado en adhesivos anaerobios como reemplazamiento de algunos o de toda la cantidad de acelerantes del curado anaerobios convencionales (tales como toluidinas y/o fenilhidrazina de acetilo) proporciona sorprendentemente al menos velocidades de cura y propiedades físicas comparables para los productos de reacción formados de los mismos, como se compara con aquellas observadas a partir de las composiciones curables anaerobias convencionales.

Como se ha observado anteriormente, los productos de reacción se proporcionan en la presente invención preparados a partir de los reactivos que comprenden:

(a) compuestos dentro de la estructura A



A

donde X es alquilo C₁₋₂₀, alqueniilo C₂₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados con al menos uno y preferentemente al menos dos grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH y z es 1-3; y

(b) al menos un material funcional isocianato.

Como se ha analizado anteriormente, el producto de reacción comprende al menos dos (deseablemente tres) grupos funcionales colgantes independientemente seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH, deseablemente grupos hidroxilo funcionales.

El compuesto de estructura A -- que forma una unidad en los productos de reacción de la presente invención -- deseablemente está basado en THQ, indolina o indol.

La reacción entre el compuesto de estructura A y el material isocianato funcional puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. En ese caso, el compuesto de estructura A puede disolverse en el disolvente antes de reaccionar con el material isocianato funcional, o viceversa. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen licores minerales, alcoholes tales como metanol, etanol o butanol, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, éteres de glicol tales como éter de monobutilo de etilenglicol, ésteres, alifáticos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

La temperatura empleada en la reacción puede variar también en un amplio intervalo. Donde los componentes se combinan en cantidades aproximadamente equivalentes químicas o con un ligero exceso del reactivo de isocianato, las temperaturas útiles pueden variar de temperatura ambiente o por debajo, por ejemplo, de 10 °C a 15 °C, hasta e incluyendo temperaturas de 100 °C a 175 °C. Donde se hacen reaccionar los isocianatos más sencillos, los componentes se combinan preferentemente a o cerca de temperatura ambiente, tal como temperaturas que varían de 20 °C a 30 °C. En la preparación de los aductos de isocianato de alto peso molecular que usan un exceso de isocianato, los reactivos pueden combinarse a temperatura ambiente o preferentemente se calientan a temperaturas que varían de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 150 °C. Las reacciones que se llevaron a cabo de aproximadamente 90 °C a 120 °C se ha encontrado que transcurren suavemente.

El producto o productos de reacción pueden purificarse para retirar las impurezas, tales como los productos secundarios o las impurezas de reacción que acompañan a los reactivos tales como vehículos. El producto o productos de reacción pueden purificarse por ejemplo por destilación, filtración, extracción o cromatografía, de tal forma que el producto o productos de reacción purificados son esencialmente libres de impurezas, o comprenden menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso de impurezas o son libres de impurezas.

Como se usa en el presente documento, la frase "material isocianato funcional" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos uno o al menos dos grupos funcionales -N=C=O y/o al menos uno al menos dos grupos -N=C=S (isotiocianato). Los isocianatos monofuncionales pueden usarse como terminadores de cadena o para proporcionar grupos terminales durante la polimerización. Como se usa en el presente documento "poliisocianato" significa un isocianato que comprende al menos dos grupos -N=C=O funcionales, tales como diisocianatos o triisocianatos, así como dímeros y trímeros o biurets de los isocianatos y mezclas de los mismos. Los isocianatos adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo hidroxilo funcional. Los isocianatos útiles en la presente invención pueden ser ramificados o no ramificados.

Los isocianatos útiles en la presente invención incluyen isocianatos "modificados", "sin modificar" y mezclas de los "modificados" y los "sin modificar". Los isocianatos pueden tener grupos isocianato "libres", "bloqueados" o parcialmente bloqueados. El término "modificado" significa que los isocianatos anteriormente citados se cambian de forma conocida para introducir grupos biuret, urea, carbodiimida, uretano o isocianato o grupos bloqueantes. El isocianato "modificado" se obtiene por procesos de cicloadición para producir dímeros y trímeros del isocianato, es decir, poliisocianatos. Los grupos isocianato libres son extremadamente reactivos. Para controlar la reactividad de los componentes que contienen grupos isocianato, los grupos NCO pueden bloquearse con ciertos compuestos orgánicos seleccionados que convierten el grupo isocianato inerte en compuestos de hidrógeno reactivos a temperatura ambiente. Cuando se calientan a temperaturas elevadas, por ejemplo, que varían de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 200 °C, los isocianatos bloqueados liberan los agentes bloqueantes y reaccionan de la misma forma que el isocianato sin bloquear o libre.

Generalmente, los compuestos usados para bloquear los isocianatos son compuestos orgánicos que tienen átomos de hidrógeno activos, por ejemplo, alcoholes volátiles, épsilon-caprolactamas o compuestos cetoxima. Los ejemplos de los compuestos bloqueantes adecuados incluyen fenol, cresol, nonilfenol, épsilon-caprolactama y metil etil cetoxima.

Como se usa en el presente documento, el NCO en la relación NCO:OH representa el isocianato libre de los materiales que contienen isocianato libre y de los materiales que contienen isocianato bloqueado o parcialmente bloqueado después de la liberación del agente bloqueante. En algunos casos, no es posible retirar todo el agente bloqueante. En esas situaciones, se usaría más del material que contiene isocianato bloqueado para alcanzar el nivel deseado de NCO libre.

El peso molecular del material isocianato funcional puede variar ampliamente. En realizaciones alternativas, el número medio de peso molecular (M_n) de cada uno puede ser al menos aproximadamente 100 gramos/mol, o al menos aproximadamente 150 gramos/mol, o menos de aproximadamente 15.000 gramos/mol o menos de aproximadamente 5.000 gramos/mol. El número medio de peso molecular puede determinarse usando métodos conocidos, tales como por cromatografía en gel de filtración (GPC) usando patrones de poliestireno.

Los ejemplos de los materiales isocianato funcionales adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, dímeros y trímeros de los mismos y mezclas de los mismos. Cuando se usa un poliisocianato aromático, generalmente se debe tener cuidado en seleccionar un material que no genere que el poliuretano se coloree (por ejemplo, amarillo).

Los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos pueden comprender de aproximadamente 6 a aproximadamente 100 átomos de carbono enlazados en una cadena recta o ciclada y pueden tener dos grupos terminales reactivos de isocianato.

Los ejemplos de los isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos de cadena recta tales como diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-undecantriisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, bis(isocianatoetil)-carbonato y bis(isocianatoetil)éter.

Otros ejemplos de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos ramificados tales como diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil) octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster de metilo de lisindiisocianato y éster de metilo de lisintriisocianato.

Los ejemplos de los isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen compuestos dinucleares con puentes de un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos de los isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 1,1'-metilenbis-(4-isocianatociclohexano) o 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) (tal como DESMODUR W disponible en el mercado de Bayer Corp.), 4,4'-isopropiliden-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, 3-isocianato de metil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato (un isocianato ramificado también conocido como diisocianato de isofofora o IPDI) que está disponible en el mercado de Arco Chemical Co. y diisocianato de metatetrametilxilileno [un isocianato ramificado también conocido como 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno que está disponible en el mercado de Cytec Industries Inc. bajo el nombre comercial de TMDI Isocianato (Meta) Alifático] y mezclas de los mismos.

Otros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares útiles incluyen aquellos formados a través de un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono incluidos, y que puede sustituirse con nitro, cloro, alquilo, alcoxi y otros grupos que no son reactivos con los grupos hidroxilo (o hidrógenos activos) con la condición de que no estén posicionados de tal forma que conviertan el grupo isocianato en no reactivo. También, pueden usarse los diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como el diisocianato de tolueno hidrogenado. También pueden usarse los diisocianatos dinucleares en los que uno de los anillos está saturado y el otro insaturado, que se preparan hidrogenando

parcialmente los diisocianatos aromáticos tales como los diisocianatos de difenil metano, el diisocianato de difenil isopropilideno y el diisocianato de difenileno.

Las mezclas de los diisocianatos cicloalifáticos con diisocianatos alifáticos y/o con diisocianatos aromáticos pueden usarse también. Un ejemplo es 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) con mezclas isoméricas comerciales de diisocianato de tolueno o diisocianato de meta-fenileno.

Los tioisocianatos que corresponden con los diisocianatos anteriores pueden usarse, así como los compuestos mezclados que contienen tanto isocianato como un grupo tioisocianato.

Los ejemplos de los materiales funcionales de isocianato adecuados pueden incluir pero no están limitados a DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno), DESMODUR N 3400 (40 % de dímero de diisocianato de hexametileno y 40 % de trímero de diisocianato de hexametileno), que están disponibles en el mercado de Bayer Corp.

Otros ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos etilénicamente insaturados; poliisocianatos alicíclicos; poliisocianatos aromáticos; poliisocianatos alifáticos; derivados de isocianatos halogenados, alquilados, alcoxilados, nitrados, modificados por carbodiimida, modificados por urea y modificados por biuret; y productos dimerizados y trimerizados de isocianatos.

Los ejemplos de los poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen diisocianato de buteno y 1,3-butadien-1,4-diisocianato. Los ejemplos de los poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil) ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

Los ejemplos de los poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de α,α' -xileno, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil) naftaleno, éter de bis(isocianatometil)difenilo, bis(isocianatoetil)ftalato, triisocianato de mesitileno y 2,5-di(isocianatometil)furano, diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenceno, diisocianato de benceno, triisocianato de benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de toluidina, diisocianato de tolilidina, diisocianato de tolileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato polimérico de 4,4'-difenilmetano, triisocianato de naftaleno, difenilmetan-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetan-3,5,2',4',6'-penta-isocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofenileter)etilenglicol, bis(isocianatofenileter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

El material isocianato funcional puede comprender al menos un triisocianato o al menos un trímero de poliisocianato. Los ejemplos de tales isocianatos incluyen los triisocianatos aromáticos tales como tris(4-iso-cianatofenil)metano (DESMODUR R), 1,3,5-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-2,3,6-trioxohexahidro-1,3,5 triazina (DESMODUR IL); aductos de diisocianatos aromáticos tales como el aducto de diisocianato de 2,4-tolileno (TDI, 2,4-diisocianatotolueno) y trimetilolpropano (DESMODUR L); y de triisocianatos alifáticos tales como N-isocianatohexilaminocarbonil-N,N'-bis(isocianatohehexil)urea (DESMODUR N), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-isocianatohehexil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR N3390), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexilmetil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR Z4370) y diisocianato de 4-(isocianatometil)-1,8-octano. Los productos DESMODUR anteriores están disponibles en el mercado de Bayer Corp. También son útiles el biuret de hexanodiisocianato, el diisocianato de metano polimérico y el diisocianato de isoforona polimérico, los trímeros de diisocianato de hexametileno, de diisocianato de isoforona y de diisocianato de tetrametilxileno.

El material isocianato funcional puede ser un compuesto cicloalifático, tal como un compuesto dinuclear con un puente de un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono.

El material isocianato funcional puede ser un diisocianato, tal como metilén bis(fenil isocianato) (también conocido como MDI); diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI); una mezcla 80:20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (también conocido como TDI); ciclohexilisocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilo (IPDI); diisocianato de m-tetrametil xileno (TMXDI); diisocianato de hexametileno (HDI); y 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) (disponible en el mercado como DESMODUR W).

Los materiales isocianato funcionales pueden comprender (met)acrilatos isocianato funcionales.

El producto de reacción del compuesto o los compuestos de estructura A con el material funcional de isocianato pueden comprender de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 99 por ciento en peso del peso total de los reactivos usados para preparar el producto de reacción, o de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 95 por ciento en peso o aproximadamente un 85 por ciento en peso de los reactivos. El material funcional de isocianato puede comprender de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 30 por ciento en peso del peso total de los reactivos usados para preparar el producto de reacción, o de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 30 por ciento en peso, o aproximadamente un 25 por ciento en peso de los reactivos.

El producto de reacción de estructura A y el material isocianato funcional pueden tener funcionalidad isocianato residual que puede hacerse reaccionar adicionalmente con materiales hidroxilo, tio y/o amino funcionales, tales como (met)acrilatos hidroxilo, tio y/o amino funcionales y éteres de vinilo hidroxilo funcionales.

El producto o productos de reacción hidroxilo funcionales del compuesto o los compuestos de estructura A y los materiales isocianato funcionales forman enlaces uretano. El producto de reacción hidroxilo funcional así formado se hace reaccionar con el compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de uretano isocianato funcional y posteriormente se hace reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato hidroxilo funcional, para producir un polímero o una resina basados en di(met)acrilato que incluye un resto acelerante funcional.

El producto de reacción amino funcional del compuesto o compuestos de estructura A se hace reaccionar después con materiales isocianato funcionales para formar enlaces urea. El producto de reacción amino funcional de estructura A así formado se hace reaccionar después con un compuesto o compuestos de poliisocianato que forma un prepolímero de urea isocianato funcional y se hace reaccionar posteriormente con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato hidroxilo funcional, para producir un polímero o una resina basados en di(met)acrilato que incluye un resto acelerante funcional.

El producto de reacción tiol funcional del compuesto o compuestos de estructura A y los materiales isocianato funcionales forman enlaces carbamato. El producto de reacción tiol funcional así formado se hace reaccionar después con un compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de carbamato isocianato funcional y posteriormente se hace reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato hidroxilo funcional, para producir un polímero o una resina basados en di(met)acrilato que incluye un resto acelerante funcional.

La frase "(met)acrilato hidroxilo-funcional" significa cualquier compuesto acrilato o metacrilato hidroxilo-sustituido que sería adecuado para hacer y usar un material de uretano tapado, los ejemplos de los adecuados incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo ("HEMA"), metacrilato de hidroxipropilo ("HPMA"), metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de los (met)acrilatos hidroxilo funcionales adecuados incluyen acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroximetilo ("HEMA"), tiracrilato de pentaeritrol ("PETA") y acrilato de 4-hidroxibutilo.

La frase "éter de vinilo hidroxilo funcional" significa cualquier éter de vinilo hidroxilo sustituido que sería adecuado para hacer y usar un oligómero de uretano tapado, los ejemplos de los adecuados incluyen éteres de vinilo de hidroxietilo, éteres de vinilo de hidroxipropilo, éteres de vinilo de hidroxibutilo y mezclas de los mismos, tales como éter de monovinilo de etilenglicol y éter de monovinilo de dimetanol de ciclohexano.

El (met)acrilato hidroxilo-funcional puede tener un número medio de peso molecular de aproximadamente 80 a aproximadamente 1.000 gramos/mol, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 gramos/mol o de aproximadamente 110 a aproximadamente 600 gramos/mol.

El (met)acrilato hidroxilo-funcional puede comprender de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 30 por ciento en peso de los reactivos usados para preparar el uretano, o de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de los reactivos o de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 12 por ciento en peso de los reactivos.

En algunas realizaciones, el producto de reacción se prepara a partir de un reactivo adicional seleccionado del compuesto o compuestos hidroxilo-, amino- y/o tio-funcionales. En estas realizaciones, el producto de reacción puede tener un número medio de peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 20.000 gramos/mol, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 20.000 gramos/mol, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 gramos/mol o aproximadamente 3.000 gramos/mol.

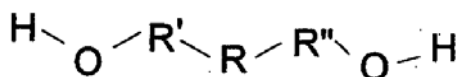
Los compuestos hidroxilo-, amino- y/o tio-funcionales adecuados para usar en la preparación de los productos monoméricos anteriores se ejemplifican por tales materiales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de aminoetilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de aminopropilo, acrilato de hidroxihexilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de hidroxioctilo y similares.

Los reactivos pueden comprender adicionalmente al menos un poliol. Como se usa en el presente documento, el término "poliol" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos dos grupos hidroxilo (tales como dioles) o al menos tres grupos hidroxilo (tales como trioles), polioles funcionales superiores y mezclas de los mismos. Los polioles adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo funcional isocianato.

Los ejemplos de los polioles adecuados incluyen hidrocarburos polioles, polioles de poliéter, polioles de poliéster y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, poliol de hidrocarburo significa polioles alifáticos saturados, polioles alifáticos insaturados tales como olefinas, polioles alicíclicos y polioles aromáticos.

Los ejemplos de los dioles adecuados incluyen alcano dioles de cadena recta tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-etanodiol, propano dioles tales como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, butano dioles tales como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol, pentano dioles tales como 1,5-pentanodiol, 1,3-pentanodiol y 2,4-pentanodiol, hexano dioles tales como 1,6-hexanodiol y 2,5-hexanodiol, heptano dioles tales como 2,4-heptanodiol, octano dioles tales como 1,8-octanodiol, nonano dioles tales como 1,9-nonanodiol, decano dioles tales como 1,10-decanodiol, dodecano dioles tales como 1,12-dodecanodiol, octadecanodiol tales como 1,18-octadecanodiol, sorbitol, manitol y mezclas de los mismos. El diol puede ser un propano diol tal como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, o un butano diol tal como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol. Uno o más átomos de carbono en el poliol pueden reemplazarse con uno o más heteroátomos, tales como N, S u O, por ejemplo polioles sulfonados, tales como ditio-octano bis diol, tiodietanol tal como 2,2-tiodietanol o 3,6-ditia-1,2-octanodiol.

Otros ejemplos de dioles adecuados incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula:



donde aquí R representa un radical alquileo saturado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico u oligomérico lineal o ramificado divalente de C₁ a C₁₈ o mezclas de los mismos; un radical orgánico divalente de C₂ a C₁₈ que contiene al menos un elemento seleccionado de azufre, oxígeno o silicio además de los átomos de carbono y de hidrógeno; un radical cicloalquileo saturado divalente de C₅ a C₁₈; o un radical heterocicloalquileo saturado divalente de C₅ a C₁₈; y R' y R'' pueden estar presentes o ausentes y, si están presentes, cada uno representa independientemente un radical alquileo saturado alifático, cicloalifático, aromático o arilo, heterocíclico, polimérico u oligomérico lineal o ramificado divalente de C₁ a C₁₈ o mezclas de los mismos.

Otros ejemplos de dioles adecuados incluyen alcano dioles ramificados, tales como propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dibutil 1,3-propanodiol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicoles y mezclas de los mismos.

El diol puede ser un cicloalqueno diol, tal como ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanoles (CHDM), tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclododecanodiol, 4,4'-isopropiliden-bisciclohexanol, hidroxipropil-ciclohexanol, ciclohexanodietanol, 1,2-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-bis(hidroxietil)-ciclohexano, 4,4'-isopropiliden-bisciclohexanol, bis(4-hidroxiciclohexanol)metano y 4,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y mezclas de los mismos.

El diol puede ser un diol aromático, tal como dihidroxibenceno, 1,4-bencenodimetanol, xilenglicol, alcohol hidroxibencílico y dihidroxitolueno; bisfenoles, tales como, 4,4'-isopropilidendifenol (bisfenol A), 4,4'-oxibisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-tiobisfenol, fenoltaleína, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-(1,2-etenodiol) bisfenol y 4,4'-sulfonilbisfenol; bisfenoles hidrogenados, bisfenoles halogenados, tales como 4,4'-isopropilidenbis(2,6-dibromofenol), 4,4'-isopropilidenbis(2,6-diclorofenol) y 4,4'-isopropilidenbis(2,3,5,6-tetraclorofenol); bisfenoles alcoxilados, que pueden tener, por ejemplo, grupos etoxi, propoxi, α-butoxi y β-butoxi; y bisciclohexanoles, que pueden prepararse hidrogenando los bisfenoles correspondientes, tales como 4,4'-isopropilidenbisciclohexanol, 4,4'-oxibisciclohexanol, 4,4'-tiobisciclohexanol y bis(4-hidroxiciclohexanol)metano, el producto de alcoxilación de 1 mol de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (es decir, bisfenol-A) y 2 moles de óxido de propileno, tereftalatos de hidroxialquilo tales como meta o para bis(2-hidroxietil)tereftalato, bis(hidroxietil)hidroquinona y mezclas de los mismos.

El diol puede ser un diol heterocíclico, por ejemplo, una dihidroxi piperidina tal como 1,4-bis(hidroxietil)piperazina; un diol de una amida o de una alcano amida [tal como etanodiamida (oxamida)], por ejemplo N,N'-bis(2-hidroxietil)oxamida; un diol de un propionato, tal como 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-2,2-dimetil-3-hidroxipropionato; un diol de una hidantoína, tal como hidantoína de bishidroxipropilo; un diol de un ftalato, tal como meta o para bis(2-hidroxietil)tereftalato; un diol de una hidroquinona, tal como dihidroxietilhidroquinona; y/o un diol de un isocianurato, tal como isocianurato de dihidroxietilo.

Los ejemplos de polioles trifuncionales, tetrafuncionales o superiores adecuados para usar incluyen alcanos polioles de cadena ramificada tales como glicerol o glicerina, tetrametilolmetano, trimetiloletano (por ejemplo, 1,1,1,-trimetiloletano), trimetilolpropano (TMP) (por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano), etritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitano, derivados alcoxilados de los mismos y mezclas de los mismos.

El poliol puede ser un cicloalqueno poliol, tal como trimetilen bis(1,3,5-ciclohexanotriol); o un poliol aromático, tal como trimetilen bis(1,3,5-bencenotriol).

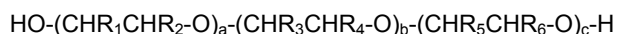
Los ejemplos adicionales de polioles adecuados incluyen los polioles anteriormente citados que pueden ser derivados alcoxilados, tales como etoxilados, propoxilados y butoxilados. Los siguientes polioles pueden alcoxilarse con de 1 a 10 grupos alcoxi: glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, bencenotriol, ciclohexanotriol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, manitol, sorbitán, dipentaeritritol y tripentaeritritol. Los ejemplos de los polioles alcoxilados adecuados incluyen trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, trimetiloletano etoxilado y mezclas de los mismos.

El poliol puede ser un poliol alifático insaturado tal como NISSO GI-1000 hidroxil terminado, 1,2-polibutadieno hidrogenado (resina HPBD) que tiene un número medio calculado de peso molecular de aproximadamente 1500 y un valor hidroxilo de aproximadamente 60-120 KOH mg/g comercialmente disponible de Nippon Soda Co Ltd.

El poliol para usar en la presente invención puede ser un material que contenga SH, tal como un ditiol o un politiol, ejemplos de los cuales incluyen politioles alifáticos, politioles cicloalifáticos, politioles aromáticos, politioles heterocíclicos, politioles poliméricos, politioles oligoméricos y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, las frases "tiol", "grupo tiol", "mercapto" o "grupo mercapto" se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar un enlace tiouretano (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o un enlace ditiouretano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.

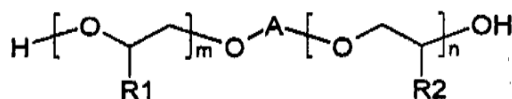
El poliol puede ser uno o más poliol o polioles de poliéter, ejemplos de los cuales incluyen poli(oxialquilen) polioles o polioles polialcoxilados. Los poli(oxialquilen) polioles pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos. Un poli(oxialquilen) poliol puede prepararse condensando un óxido de alquilen o una mezcla de óxidos de alquilen, usando una adición de ácido o de base catalizados con un iniciador polihídrico o una mezcla de iniciadores polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol y sorbitol. Los ejemplos de los óxidos de alquilen pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquilen, tales como óxido de estireno, mezclas de óxido de etileno y de óxido de propileno. Los polioxialquilen polioles pueden prepararse con mezclas de óxido de alquilen usando oxialquilación aleatoria o paso a paso. Los ejemplos de tales poli(oxialquilen) polioles incluyen polioles de polioxietileno, tales como polietilenglicol, y polioxipropileno polioles, tales como polipropilenglicol.

Otros poliéteres de poliol incluyen polímeros en bloque tales como aquellos que tienen bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y/u óxido de etileno-óxido de butileno. En algunas realizaciones no limitantes, el poliéter de poliol comprende un copolímero en bloque de la siguiente fórmula:



donde aquí de R_1 a R_6 pueden representar cada uno independientemente hidrógeno o metilo; y a , b y c pueden seleccionarse cada uno independientemente de un entero de 0 a 300, donde a , b y c se seleccionan de tal forma que el número medio de peso molecular del poliol es menos de aproximadamente 32.000 gramos/mol, o menos de aproximadamente 10.000 gramos/mol, como se determina por GPC.

Los polioles polialcoxilados pueden representarse por la siguiente fórmula general:



Fórmula (I')

donde m y n pueden ser cada uno un entero positivo, siendo la suma de m y n de 5 a 70; R_1 y R_2 son cada uno hidrógeno, metilo o etilo; y A es un grupo enlazante divalente tal como un alquilen de cadena recta o ramificada que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, y fenileno alquil-sustituido de C_1 a C_9 . Los valores de m y n pueden, junto con el grupo enlazante divalente seleccionado, determinar el peso molecular del poliol. Un poliol, tal como 4,4'-isopropilidindifenol, puede hacerse reaccionar con un material que contiene oxirano, tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, para formar lo que comúnmente se denomina poliol etoxilado, propoxilado o butoxilado que tiene funcionalidad hidroxilo.

El poliéter de poliol puede ser copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno PLURONIC, tales como PLURONIC R y PLURONIC L62D, y/o copolímeros en bloque tetra-funcionales TETRONIC basados en óxido de etileno y óxido de propileno, tales como TETRONIC R, que están disponibles en el mercado de BASF Corp.

- 5 Como se usa en el presente documento, la frase "polioles de poliéter" puede incluir también poli(oxitetrametilen) dioles preparados por la polimerización de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores de ácidos de Lewis tales como, pero no limitados a trifluoruro de boro, cloruro de estaño (IV) y cloruro de sulfonilo.

10 Los ejemplos de polioles de poliéter adecuados incluyen poli(óxido de propileno) dioles, copoli(óxido de etileno-óxido de propileno) dioles y poli(óxido de tetrametileno) dioles.

15 El poliéter de poliol puede ser politetrametilen éter glicol POLYMEG® 2000 (diol lineal que tiene un esqueleto de unidades repetitivas de tetrametileno conectadas por enlaces éter y protegido terminalmente con hidroxilos primarios que tienen un peso molecular de aproximadamente 1900-2100 y un número de hidroxilos de aproximadamente 53,0 a aproximadamente 59,0), disponible en el mercado de Lyondell.

20 El poliéter de poliol puede ser politetrametilen éter glicol TERATHANE® 1000 es una mezcla de dioles lineales en que los grupos hidroxilo están separados por grupos repetitivos de éter de tetrametileno: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$, en que n media 14 y que tiene un número de hidroxilos de 107-118, disponible en el mercado de INVISTA, o POLYMEG® 1000.

25 El poliol puede ser uno o más poliol o polioles de poliéster, tales como aquellos seleccionados de glicoles de poliéster, polioles de policaprolactona, polioles de policarbonato y mezclas de los mismos. Los ejemplos de los polioles de poliéster adecuados incluyen cualquier poliéster di-, tri- o tetrahidroxi-terminado bien conocido tal como poliésteres de polilactona y polioles de poliéster producidos por las reacciones de policondensación de los ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos con di-, tri- o tetra-alcoholes.

30 Los ejemplos de tales polioles de poliéster incluyen glicoles de poliéster, polioles de policaprolactona, polioles de policarbonato y mezclas de los mismos. Los glicoles de poliéster pueden incluir los productos de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos que tienen de cuatro a diez átomos de carbono, tales como ácidos adípico, succínico o sebácico, con uno o más glicoles de bajo peso molecular que tienen de dos a diez átomos de carbono, tales como, pero no limitados a etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y 1,10-decanodiol.

35 Los ejemplos de polioles de policaprolactona incluyen aquellos preparados condensando caprolactona en presencia de un material de hidrógeno activo difuncional tal como agua o glicoles de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol y propilenglicol. Los ejemplos de los polioles de policaprolactona adecuados pueden incluir polioles de policaprolactona CAPA disponibles en el mercado de Solvay Chemical de Houston, TX, tales como el diol de poliéster lineal CAPA 2085 derivado del monómero de caprolactona, terminado por grupos hidroxilo primarios y que tiene un peso molecular medio de 830 y un valor de OH típico de 135 mg KOH/g, y las series TONE de Dow Chemical de Midland, MI, tales como TONE 0201, 0210, 0230 Y 0241. El poliol de policaprolactona puede tener un peso molecular que varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 2000 gramos por mol o de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 gramos por mol.

45 Los ejemplos de polioles de policarbonato incluyen dioles de policarbonato alifáticos, por ejemplo aquellos basados en alquilenglicoles, glicoles de éter, glicoles alicíclicos o mezclas de los mismos. Los grupos alquileo para preparar el poliol de policarbonato pueden comprender de 5 a 10 átomos de carbono y pueden ser de cadena recta, cicloalquileo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de tales grupos alquileo incluyen hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno y ciclohexildimetileno. Los polioles de policarbonato pueden prepararse haciendo reaccionar un alquilenglicol hidroxil terminado con un carbonato de dialquilo, tal como carbonato de metilo, de etilo, de n-propilo o de n-butilo, o carbonato de diario, tales como carbonato de difenilo o de dinaftilo, o haciendo reaccionar un alquilen diol hidroxil-terminado con fosgeno o biscloroformiato, de una manera bien conocida por los expertos en la materia. Los ejemplos de los polioles de policarbonato adecuados incluyen POLY-CD 210 1000 MW poliol de poli(1,6-hexanodiol)carbonato hidroxil-terminado disponible en el mercado de Arch Chemical.

55 Pueden usarse las mezclas de cualquiera de los polioles anteriores.

60 El poliol puede tener un número medio de peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 gramos/mol, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 gramos/mol o de aproximadamente 600 a aproximadamente 3500 gramos/mol.

65 El poliol puede comprender de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 90 por ciento en peso de los reactivos usados para preparar el uretano, o de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 70 por ciento en peso de los reactivos o de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 65 por ciento en peso de los reactivos.

La reacción puede lograrse en presencia o en ausencia de diluyentes. Preferentemente los diluyentes que incluyen los hidrocarburos, tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano y similares, se emplean pero otros diluyentes, tales como cetona de metil isobutilo, cetona de diamilo, metacrilato de isobutilo, dimetacrilato de trietilenglicol y metacrilato de ciclohexilo pueden usarse beneficiosamente también, si se desea, especialmente donde se desea la compatibilidad completa con el sistema sellante.

Los productos de reacción de la presente invención pueden tener un número medio de peso molecular que varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 gramos/mol o de aproximadamente 1000 a aproximadamente 7000 gramos/mol.

Los productos de reacción de la presente invención son útiles como un acelerante para el sistema de cura anaerobia y/o como un componente del sistema de resina. Los productos de reacción de esta manera forman parte del producto de reacción, ya que se entrecruza en la matriz de (met)acrilato.

El producto de reacción del compuesto o compuestos de estructura A con el material funcional isocianato puede comprender de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 99 por ciento en peso del peso total de los reactivos usado para preparar el producto de reacción, o de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 95 por ciento en peso o aproximadamente un 85 por ciento en peso de los reactivos. El material funcional de isocianato puede comprender de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 30 por ciento en peso del peso total de los reactivos usado para preparar el producto de reacción, o de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 30 por ciento en peso o aproximadamente un 25 por ciento en peso de los reactivos.

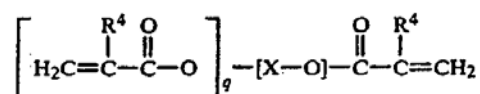
Las composiciones curables anaerobias generalmente se basan en un componente (met)acrilato, junto con una composición que induce la cura anaerobia. La composición curable anaerobia de la presente invención se basa en el componente (met)acrilato, junto con una composición que induce el curado anaerobio, que tiene preferentemente al menos niveles reducidos de APH (tales como aproximadamente un 50 % o menos en peso del que se usa en las composiciones curables anaerobias convencionales), está sustancialmente libre de APH (menos de aproximadamente un 10 por ciento en peso, menos de aproximadamente un 5 por ciento en peso o menos de aproximadamente un 1 por ciento en peso) o está libre de APH. En lugar de alguno o todo el APH está el producto de reacción de la presente invención.

Los monómeros de (met)acrilato adecuados para usar como el componente (met)acrilato en la presente invención pueden seleccionarse de una amplia variedad de materiales, tales como aquellos representados por $H_2C=CGCO_2R^8$, donde G puede ser hidrógeno, alógeno o grupos alquilo que tengan de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y R^8 puede seleccionarse de grupos alquilo, cicloalquilo, alquenoilo, cicloalquenoilo, alquilarilo, aralquilo o arilo que tengan de 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, cualquiera de los cuales puede sustituirse opcionalmente o interrumpirse como puede ser el caso con silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbonato, amina, amida, azufre, sulfonato, sulfona y similares.

Los monómeros de (met)acrilato adicionales adecuados para usar en el presente documento como el componente (met)acrilato en la presente invención o como un componente para fabricar el producto de reacción incluyen monómeros de (met)acrilato polifuncionales, por ejemplo (met)acrilatos di- o trifuncionales tales como di(met)acrilatos de polietilenglicol, (met)acrilatos de tetrahidrofurano y di(met)acrilatos, (met)acrilato de hidroxipropilo ("HPMA"), 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-(pentametilenglicol), di(met)acrilatos de tetraetilen diglicol, 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)acrilato de bisfenol-A etoxilado ("EBIPMA") y mono y di(met)acrilatos de bisfenol-F, tales como (met)acrilato de bisfenol-A etoxilado.

Todavía otros monómeros de (met)acrilato que pueden usarse en el presente documento incluyen restos de (met)acrilato de silicona ("SiMA"), tales como aquellos enseñados por y reivindicados en la Patente de EE.UU. N° 5.605,999 (Chu), incorporada en el presente documento por referencia.

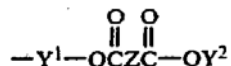
Otros monómeros adecuados incluyen ésteres de poli(acrilato) representados por la fórmula



donde R^4 es un radical seleccionado de hidrógeno, halógeno o alquilo o de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, q es un entero al menos igual a 1, y preferentemente igual a de 1 a aproximadamente 4; y X es un radical orgánico que contiene al menos dos átomos de carbono y que tiene una capacidad total de unión de q más 1. Con respecto al límite superior para el número de átomos de carbono en X, existen monómeros factibles esencialmente

en cualquier valor. Como problema técnico, sin embargo, un límite superior general es aproximadamente 50 átomos de carbono, preferentemente 30 y más preferentemente aproximadamente 20.

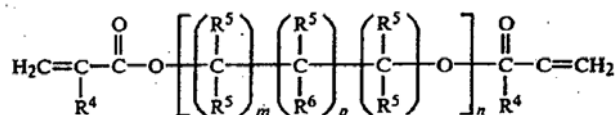
Por ejemplo, X puede ser un radical orgánico de la fórmula:



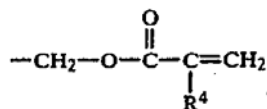
en la que cada uno de Y^1 e Y^2 es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 2 átomos de carbono, y preferentemente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y Z es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 1 átomo de carbono, y preferentemente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono.

Otras clases de monómeros útiles son los productos de reacción de di- o tri-alkilolaminas (por ejemplo, etanolaminas o propanolaminas) con ácidos acrílicos, tales como los que se desvelan en la Patente francesa N° 1.581.361.

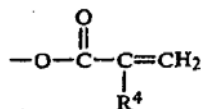
Los ejemplos de los oligómeros de éster acrílico útiles incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula general:



donde R^5 representa un radical seleccionado de hidrógeno, un alquilo inferior de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, un hidroxi alquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y



donde R^4 es un radical seleccionado de hidrógeno, halógeno o un alquilo inferior de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R^6 es un radical seleccionado de hidrógeno, hidroxilo o



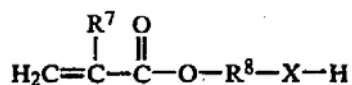
m es un entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 15 o mayor, y preferentemente de 1 a aproximadamente 8; n es un entero igual a al menos 1, por ejemplo, 1 a aproximadamente 40 o más, y preferentemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10; y p es 0 o 1.

Los ejemplos típicos de oligómeros de éster acrílico que corresponden a la fórmula general anterior incluyen dimetacrilato de di-, tri- y tetraetilenglicol; di(pentametilenglicol)dimetacrilato; diacrilato de tetraetilenglicol; di(cloroacrilato) de tetraetilenglicol; diacrilato de diglicerol; tetrametacrilato de diglicerol; dimetacrilato de butilenglicol; diacrilato de pentilglicol; y triacrilato de trimetilolpropano.

Mientras que los di- y otros ésteres de poliacrilato, y particularmente los ésteres de poliacrilato descritos en los párrafos anteriores, pueden ser deseables, los ésteres de acrilato monofuncionales (ésteres que contienen un grupo acrilato) también pueden usarse. Cuando se trata con ésteres de acrilato monofuncionales, se prefiere altamente usar un éster que tenga un resto alcohólico relativamente polar. Tales materiales son menos volátiles que los ésteres de alquilo de bajo peso molecular y, más importante, el grupo polar tiende a proporcionar atracción intermolecular durante y después de una cura, produciendo de esta manera más propiedades de cura deseables, así como un sellante o un adhesivo de mayor duración. Más preferentemente, el grupo polar se selecciona del grupo que consiste en un hidrógeno lábil, un anillo heterocíclico, grupos hidroxilo, amino, ciano y halo polares. Los ejemplos típicos de compuestos dentro de esta categoría son ciclohexilmetacrilato, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, cianoetilacrilato y metacrilato de cloroetilo.

Otra clase útil de monómeros se prepara por la reacción de un éster de acrilato de alquilo o arilo monofuncionalmente sustituido que contiene un átomo de hidrógeno activo en el sustituyente funcional. Este material monofuncional acrilato-terminado se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico en proporciones adecuadas para convertir todos los grupos isocianato en grupos uretano o ureido. Los ésteres de acrilato de alquilo y

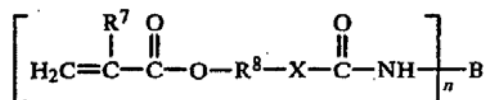
de arilo monofuncionales son preferentemente los acrilatos y los metacrilatos que contienen grupos funcionales hidroxilo o amino en la porción no acrilato de los mismos. Los ésteres de acrilato adecuados para usar tienen la fórmula



donde X se selecciona de $-\text{O}-$



Y R^9 se selecciona de hidrógeno o de un alquilo inferior de 1 a 7 átomos de carbono; R^7 se selecciona de hidrógeno, cloro o radicales metilo y etilo; y R^8 es un radical orgánico divalente seleccionado de un alquileo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno o naftileno. Estos grupos tras la reacción adecuada con un poliisocianato, producen un monómero de la siguiente fórmula general:



donde n es un entero de 2 a aproximadamente 6; B es un radical orgánico polivalente seleccionado de radicales alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, cicloalqueniilo, arilo, aralquilo, alcarilo o heterocíclicos tanto sustituidos como no sustituidos; y R^7 , R^8 y X tienen los significados dados anteriormente.

Por supuesto, también pueden usarse las combinaciones de estos monómeros de (met)acrilato.

El componente (met)acrilato puede comprender de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 90 por ciento en peso de la composición, tal como aproximadamente un 60 a aproximadamente un 90 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición.

Los productos de reacción de la invención útiles como acelerantes del curado anaerobios pueden usarse en cantidades de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 95 por ciento en peso, tal como aproximadamente un 10 a aproximadamente un 50 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición. Los productos de reacción de la invención útiles como acelerantes del curado pueden usarse en combinación con acelerantes convencionales (aunque a niveles inferiores que tales acelerantes convencionales).

Al componente (met)acrilato, la composición que induce el curado anaerobio y el producto de reacción de la invención pueden ser componentes añadidos que se han incluido en los adhesivos anaerobios tradicionales para alterar las propiedades físicas de la formulación o bien de los productos de reacción de la misma. Por ejemplo, uno o más de componentes maleimida, co reactivos que confieren resistencia térmica, componentes diluyentes reactivos en condiciones de elevada temperatura, mono- o poli-hidroxicarbonos, plastificantes poliméricos y quelantes (véase la Patente de EE.UU. Nº 6.391.993, incorporada en el presente documento por referencia) pueden incluirse para modificar la propiedad física y/o el perfil de curación de la formulación y/o la resistencia a la fuerza o a la temperatura del adhesivo curado.

Cuando se usan, la maleimida, el co-reactivo, el diluyente del reactivo, el plastificante y/o los mono- o poli-hidroxicarbonos, pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente un 1 por ciento a aproximadamente un 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Las composiciones de la invención pueden incluir también otros componentes convencionales, tales como iniciadores de los radicales libres, co-acelerantes de los radicales libres e inhibidores de la generación de los radicales libres, así como los catalizadores metálicos.

Un número de iniciadores bien conocidos de la polimerización de los radicales libres se incorporan típicamente en las composiciones de la invención que incluyen, sin limitación, hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumeno ("CHP"), hidroperóxido de para-mentano, hidroperóxido de t-butilo ("THB") y perbenzoato de t-butilo. Otros peróxidos incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de dibenzoilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de diacetilo, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de butilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de t-butil cumilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihex-3-ina, 4-metil-2,2-di-t-butilperoxipentano y combinaciones de los mismos.

Tales compuestos de peróxido se emplean típicamente en la presente invención en el intervalo de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, siendo deseable de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 5 por ciento en peso.

Como se observa, los acelerantes convencionales de polimerización de radicales libres pueden usarse también junto con los acelerantes del curado anaerobios de la invención, aunque en cantidades menores de las usadas en el pasado. Tales acelerantes son típicamente de la variedad de hidrazina (por ejemplo, APH) como se desvela en las Patentes de EE.UU. N° 4.287.350 (Rich) y N° 4.321.349 (Rich). El ácido maleico se añade normalmente a los sistemas de cura anaerobios que contienen APH. Un beneficio de la presente invención es que los acelerantes del curado anaerobios de la invención convierten el uso de tales ácidos innecesario para preparar las composiciones adhesivas anaerobias.

Los co-acelerantes de la polimerización de radicales libres pueden usarse también en las composiciones de la presente invención incluyendo, sin limitación, amidas e imidas orgánicas, tales como sulfimida benzoica (también conocida como sacarina) (véase la Patente de EE.UU. N° 4.324.349).

Los estabilizadores y los inhibidores (tales como los fenoles que incluyen hidroquinona y quinonas) pueden emplearse también para controlar y prevenir la descomposición prematura de los peróxidos y la polimerización de la composición de la presente invención, así como agentes quelantes [tales como la sal de tetrasodio del ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA")] para atrapar cantidades traza de contaminantes metálicos de la misma. Cuando se usan, los agentes quelantes pueden estar presentes comúnmente en las composiciones en una cantidad de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Las soluciones de catalizadores metálicos o las pre-mezclas de los mismos se usan en cantidades de aproximadamente un 0,03 por ciento a aproximadamente un 0,1 por ciento en peso.

Otros aditivos tales como espesantes, plastificantes no reactivos, rellenos, agentes de endurecimiento (tales como elastómeros y cauchos) y otros aditivos bien conocidos pueden incorporarse en la misma cuando el experto en la materia crea que sería deseable hacerlo.

La presente invención también proporciona métodos para preparar y usar las composiciones adhesivas anaerobias de la invención, así como los productos de reacción de las composiciones.

Las composiciones de la presente invención pueden prepararse usando métodos convencionales que son bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, los componentes de las composiciones de la invención pueden mezclarse juntos en cualquier orden conveniente coherente con los papeles y las funciones de los componentes que tienen que realizar en las composiciones. Pueden emplearse técnicas de mezclado convencionales usando aparatos conocidos.

Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse a una diversidad de sustratos para realizar los beneficios y las ventajas deseados descritos en el presente documento. Por ejemplo, los sustratos apropiados pueden construirse a partir de acero, latón, cobre, aluminio, cinc y otros materiales y aleaciones, cerámicas y termoestable. Las composiciones de la presente invención demuestran particularmente buena fuerza de enlace en acero, latón, cobre y cinc. Puede aplicarse una imprimación adecuada para las composiciones curables anaerobias en una superficie del sustrato elegido para potenciar la velocidad de cura. O, pueden aplicarse acelerantes del curado anaerobios de la invención en la superficie de un sustrato como imprimación. Véase por ejemplo la Patente de EE.UU. N° 5.811.473 (Ramos).

Además, la invención proporciona un método para preparar una composición curable anaerobia, una etapa del cual incluye mezclar junto con un componente (met)acrilato una composición que induce la cura anaerobia y un producto de reacción acelerante del curado anaerobio.

La invención también proporciona un proceso para preparar un producto de reacción a partir de la composición curable anaerobia de la presente invención, las etapas del cual incluyen aplicar la composición a una superficie de un sustrato deseado y exponer la composición a un medio anaerobio durante un tiempo suficiente para curar la composición.

La presente invención también proporciona un método para usar como un acelerante del curado para la composición curable anaerobia un producto de reacción acelerante del curado anaerobio como se analiza anteriormente.

Y la presente invención proporciona un método para usar un compuesto acelerante del curado anaerobio, que incluye (I) mezclar el compuesto acelerante del curado anaerobio en una composición curable anaerobia o (II) aplicar en una superficie de un sustrato el compuesto acelerante del curado anaerobio y aplicar sobre el mismo una composición curable anaerobia. Por supuesto, la presente invención también proporciona un enlace formado entre sustratos cruzados con la composición de la invención.

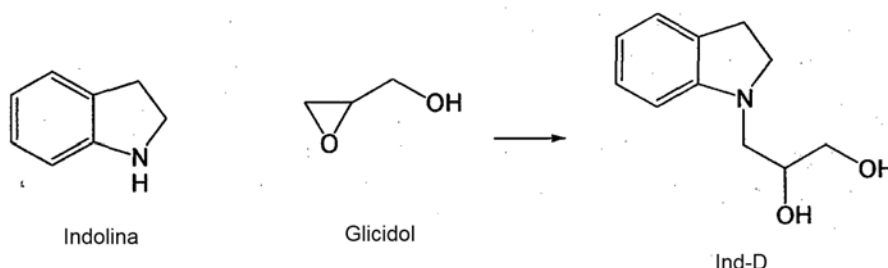
En vista de la descripción anterior de la presente invención, está claro que se proporciona un amplio intervalo de oportunidades prácticas. Los siguientes ejemplos solamente tienen fines ilustrativos y no deben interpretarse de tal manera que limite de ninguna forma la enseñanza del presente documento.

5 Ejemplos

Síntesis de compuestos de Estructura A

Se realizó una investigación para evaluar el producto o productos de reacción de glicidol e indolina o THQ y ciertos aductos de indolina o THQ alquilados como reemplazamientos de APH como un acelerante del curado en composiciones curables anaerobias, tales como adhesivos.

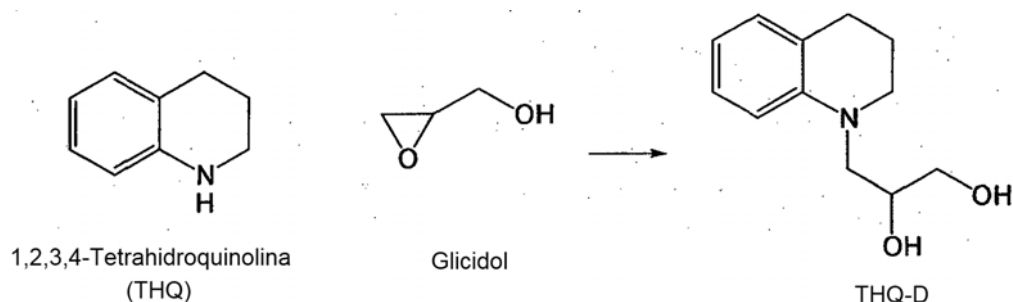
Se realizó una investigación para evaluar el producto o productos de reacción de glicidol e indolina o THQ como reemplazamientos de APH como un acelerante del curado en composiciones curables anaerobias, tales como adhesivos. Los aductos de indolina-glicidol se prepararon de acuerdo con el esquema sintético representado a continuación:



Se añadió glicidol [62 gramos; 805 mmoles] a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 500 ml, equipado con un condensador, un embudo, una purga de nitrógeno, una barra de agitación magnética y una sonda térmica. El matraz se colocó en un baño de hielo, después de lo que se añadió indolina [97 gramos; 805 mmoles] con mezcla y en una purga de nitrógeno. Se continuó la mezcla durante un periodo de tiempo de 2 horas, en el punto en que se observó que se formaba un sólido.

El sólido así formado se recrystalizó con acetona calentando la mezcla de sólido-acetona a 50 °C con mezcla hasta que se forma una solución. La temperatura se redujo después a 38 °C, donde se observó que el sólido se reformó. La mezcla se filtró después, el sólido se recogió y se secó al vacío en un horno a 50 °C.

Los aductos de THQ-glicidol se prepararon de acuerdo con el esquema sintético representado a continuación:



Se añadió glicidol [8 gramos; 108 mmoles] y THQ [14 gramos; 108 mmoles] a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 500 ml, equipado con un condensador, un embudo, una purga de nitrógeno, una barra de agitación magnética y una sonda térmica. El matraz se colocó en una placa caliente mantenida a 60 °C durante 9 horas, tiempo durante el cual se continuó la agitación. La mezcla de reacción se dejó reposar durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añadieron 100 ml de agua desionizada y la mezcla de reacción se calentó otra vez a 60 °C.

La mezcla se recrystalizó con una combinación de alcohol isopropílico/agua, seguido de agua desionizada, donde se observó que un sólido se reformó. La mezcla se filtró después, el sólido se recogió y se secó al vacío en un horno a 50 °C.

Síntesis de los productos de reacción a partir de los compuestos de estructura A, un material isocianato funcional, un compuesto de (met)acrilato y un compuesto hidroxi-funcional

Se usó el siguiente procedimiento para preparar una resina (0,6 kg de rendimiento teórico) como un producto de reacción de un compuesto de estructura A al ~7,0 % (p/p), de diisocianato de tetrametilxileno ("TMXDI") y de metacrilato de tetrahidrofurfurilo ("THF"):

Se preparó un producto de reacción de acuerdo con la presente invención a partir de los siguientes materiales en los porcentajes en peso observados. Inicialmente, se añadió con mezcla a un recipiente de reacción con camisa de 500 ml equipado con una vara de agitación, un par térmico, una entrada de aire y una entrada de salida un 39,37 % de TMXDI; un 20,79 % de Poli(tetrahidrofurano) - 250; un 20,10 % de metacrilato de THF; un 0,05 % de IRGANOX 1010; un 0,05 % de MeHQ; y un 0,10 % de dilaurato de dibutil estaño ("DBTDL") y se dejó reaccionar durante 1 hora a 75 °C en un barrido de aire. Se añadió después metacrilato de hidroxipropilo ("HPMA") y se dejó reaccionar durante 2 horas a una temperatura de 75 °C. El NCO residual se comprobó después. El aducto de THQ-glicidol se añadió y se dejó reaccionar durante 3 horas a una temperatura de 75 °C. Finalmente, se añadió un 0,50 % de EDTA en etilenglicol con agitación dejándolo continuar durante 15 minutos.

El producto de reacción preparado de esta manera se denomina en el presente documento como Resina 1. La Resina 1 se usó para preparar las Muestras C-F. La Resina 2 se fabricó ajustando en descenso la cantidad de aducto de THQ-glicidol a aproximadamente un 3 %. La Resina 2 se usó para preparar las Muestras G-J. La Resina 3 se fabricó usando un aducto de indolina-glicidol en una cantidad de un 6,91 %. La Resina 3 se usó para preparar las Muestras K-N.

Preparación de composiciones curables anaerobias

En este caso, los componentes observados en las cantidades indicadas en las tablas a continuación se usaron para formular seis composiciones curables anaerobias. Las Muestras A y B se usaron cada una como un control, con la Muestra A acelerándose con DE-p-T y la Muestra B no. En la Tabla 1, las Muestras C-F incluyeron el producto de reacción de la invención (la Resina 1, como se observa anteriormente) en cantidades que varían de 10 a 40 partes (en este caso, en porcentaje en peso) en aumentos de 10 partes. En la Tabla 2, las Muestras G-J incluyeron el producto de reacción de la invención (la Resina 2, como se observa anteriormente) en cantidades que varían de 10 a 40 partes (en este caso, en porcentaje en peso) en aumentos de 10 partes. En la Tabla 3, las Muestras K-N incluyeron el producto de reacción de la invención (la Resina 3, como se observa anteriormente) en cantidades que varían de 10 a 40 partes (en este caso, en porcentaje en peso) en aumentos de 10 partes.

Tabla 1

	A	B	C	D	E	F
Descripción Genérica	parte	parte	parte	parte	parte	parte
Monómero de Dimetacrilato	74,30	75,10	65,10	55,10	45,10	35,10
<i>Resina acelerante</i>	0,00	0,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Estabilizante	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Quelante	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Plastificante	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Sacarina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Acelerante	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Iniciador	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 2

	A	B	G	H	I	J
Descripción Genérica	parte	parte	parte	parte	parte	parte
Monómero de Dimetacrilato	74,30	75,10	65,10	55,10	45,10	35,10
<i>Resina acelerante</i>	0,00	0,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Estabilizante	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Quelante	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Plastificante	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Sacarina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Acelerante	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Iniciador	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 3

	A	B	K	L	M	N
Descripción Genérica	parte	parte	parte	parte	parte	parte
Monómero de Dimetacrilato	74,30	75,10	65,10	55,10	45,10	35,10
<i>Resina acelerante</i>	0,00	0,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Estabilizante	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Quelante	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Plastificante	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Sacarina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Acelerante	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Iniciador	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En la preparación de las muestras, los cinco primeros componentes en cada tabla se mezclaron en el orden de la lista. Los componentes se mezclaron usando un mezclador tipo hélice de acero inoxidable de tal manera que los componentes se disolvieron. El resto de los componentes se añadieron y se mezclaron como anteriormente.

Evaluación de las propiedades físicas

Se realizó un ensayo de rotura/prevalencia de la adhesión de acuerdo con ASTM D5649. El esfuerzo de torsión de rotura es el esfuerzo de torsión inicial requerido para disminuir o eliminar la carga axial en un montaje sentado. El esfuerzo de torsión predominante, después de la rotura inicial del enlace, se mide en cualquier punto durante la rotación de 360 °C de la tuerca. El esfuerzo de torsión predominante se determina normalmente a 180 °C de la rotación de la tuerca. Se desengrasaron tuercas y tornillos de acero de 3/8x16 con 1,1,1-tricloroetileno, se aplicó adhesivo al tornillo y la tuerca se enroscó al tornillo con un casquillo de acero como un espaciador.

Se ensamblaron veinte especímenes de tornillo y tuerca para cada formulación adhesiva ensayada. Para los ensayos de rotura/prevalencia de la adhesión, los especímenes se mantuvieron a temperatura ambiente durante 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y 24 horas después del ensamblaje (cinco especímenes cada uno). Los esfuerzos de torsión de rotura y de prevalencia (N m) se grabaron después para cinco especímenes de cada formulación adhesiva después de 15 minutos, 30 minutos, una hora y después de 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y humedad relativa del 45-50 %, respectivamente. Las fuerzas de torsión se midieron usando un analizador de esfuerzo de torsión automático calibrado. Los datos para estas evaluaciones con respecto a la Resina 1 se exponen en la Tabla 4 a continuación y con referencia a la Figura 1.

Tabla 4

Muestra	Tiempo (min)			
	15	30	60	1440
A	12,99	16,72	21,58	30,61
B	8,36	9,60	12,54	27,11
C	13,10	17,06	19,09	28,69
D	13,55	18,07	20,22	264
E	13,21	17,06	19,43	29,82
F	14,01	15,47	16,15	25,98

Estos datos indican que las Muestras C-F de acuerdo con la presente invención mostraron propiedades de rotura y de prevalencia generalmente similares a temperatura ambiente en comparación con una composición adhesiva basada en (met)acrilato anaerobia tradicional (Muestra A) cuando se aplica y se cura en los sustratos, y mejor rendimiento que una muestra de otra manera similar, pero sin un acelerante (Muestra B).

Los datos para estas evaluaciones con respecto a la Resina 2 se exponen en la Tabla 5 a continuación y con referencia a la Figura 2.

Tabla 5

Muestra	Tiempo (min)			
	15	30	60	1440
A	12,99	16,72	51,58	30,61
B	8,36	9,60	12,54	27,11
G	11,52	13,89	18,07	30,84
H	12,42	17,51	17,62	30,05
I	11,97	16,60	18,52	27,68
J	12,08	15,81	17,06	26,32

Estos datos indican que las Muestras G-J de acuerdo con la presente invención mostraron propiedades de rotura y de prevalencia generalmente similares a temperatura ambiente en comparación con una composición adhesiva basada en (met)acrilato anaerobia tradicional (Muestra A) cuando se aplica y se cura en los sustratos, y mejor rendimiento que una muestra de otra manera similar, pero sin un acelerante (Muestra B).

Los datos para estas evaluaciones con respecto a la Resina 3 se exponen en la Tabla 65 a continuación y con referencia a la Figura 3.

Tabla 6

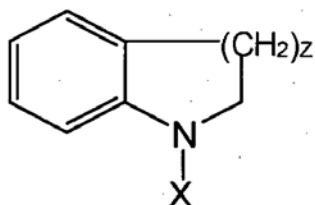
Muestra	Tiempo (min)			
	15	30	60	1440
A	13,21	16,72	20,90	34,34
B	8,24	8,13	9,71	30,16
K	14,68	16,72	21,69	32,08
L	16,83	19,72	21,12	29,48
M	16,83	19,43	19,99	34,00
N	16,72	17,62	19,88	33,89

Estos datos indican que las Muestras K-N de acuerdo con la presente invención mostraron propiedades de rotura y de prevalencia generalmente similares a temperatura ambiente en comparación con una composición adhesiva basada en (met)acrilato anaerobia tradicional (Muestra A) cuando se aplica y se cura en los sustratos, y mejor rendimiento que una muestra de otra manera similar, pero sin un acelerante (Muestra B).

REIVINDICACIONES

1. Un producto de reacción preparado a partir de reactivos que comprende:

5 (a) un compuesto abarcado por la estructura A



A

10 donde X es alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados con al menos uno y preferentemente al menos dos grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH y z es 1-3 y

(b) al menos un material isocianato funcional.

15 2. El producto de reacción de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente como un reactivo (c) al menos un material funcional seleccionado del grupo que consiste en materiales hidroxil funcionales, materiales amino funcionales, materiales tio funcionales, y combinaciones y mezclas de los mismos.

20 3. El producto de reacción de la reivindicación 1, que comprende además como un reactivo (d) al menos un material (met)acrilato-funcional.

4. El producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el material hidroxil funcional es un (met)acrilato hidroxil funcional.

25 5. El producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el (met)acrilato hidroxil funcional se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de hidroxipentilo, (met)acrilato de hidroxipropoxipropilo, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trimetilolpropano y mezclas de los mismos.

30 6. El producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto de reacción comprende funcionalidad isocianato residual.

35 7. El producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un material isocianato funcional se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-undecanotriisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, bis(isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)éter, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil) octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, metil éster de lisindiisocianato, metil éster de lisintriisocianato, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato), 4,4'-isopropiliden-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, diisocianato de isofoforona (IPDI), diisocianato de meta-tetrametilxilileno (TMXDI) y mezclas de los mismos.

45 8. El producto de reacción de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente como un reactivo (e) al menos un diol.

9. Una composición curable anaerobia que comprende:

50 (a) un componente (met)acrilato;
(b) una composición que induce el curado anaerobio; y
(c) el producto de reacción de la reivindicación 1.

55 10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la composición que induce el curado anaerobio comprende un hidropéroxido seleccionado del grupo que consiste en hidropéroxido de t-butilo, hidropéroxido de p-metano, hidropéroxido de cumeno (CHP), hidropéroxido de diisopropilbenceno y mezclas de los mismos.

11. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende adicionalmente al menos un acelerante.

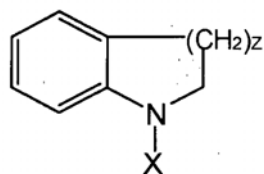
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el acelerante se selecciona del grupo que consiste en aminas, óxidos de aminas, sulfonamidas, fuentes metálicas, ácidos y mezclas de los mismos.

13. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el acelerante se selecciona del grupo que consiste en triazinas, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N dimetil anilina, benceno sulfanimida, ciclohexil amina, trietilamina, butilamina, sacarina, N,N-dietil-p-toluidina, N,N-dimetil-o-toluidina, acetil fenilhidrazina, ácido maleico y mezclas de los mismos.

14. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende adicionalmente al menos un estabilizador.

15. Un método para fabricar un producto de reacción preparado a partir de reactivos que comprende hacer reaccionar:

(a) un compuesto abarcado por la estructura A



donde X es alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados con al menos uno y preferentemente al menos dos grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH y z es 1-3; y

(b) al menos un material isocianato funcional;

(c) opcionalmente, al menos un material funcional seleccionado del grupo que consiste en materiales hidroxifuncionales, materiales amino funcionales, materiales tio funcionales, y combinaciones y mezclas de los mismos;

(d) opcionalmente, al menos un material (met)acrilato-funcional; y

(e) al menos un diol.

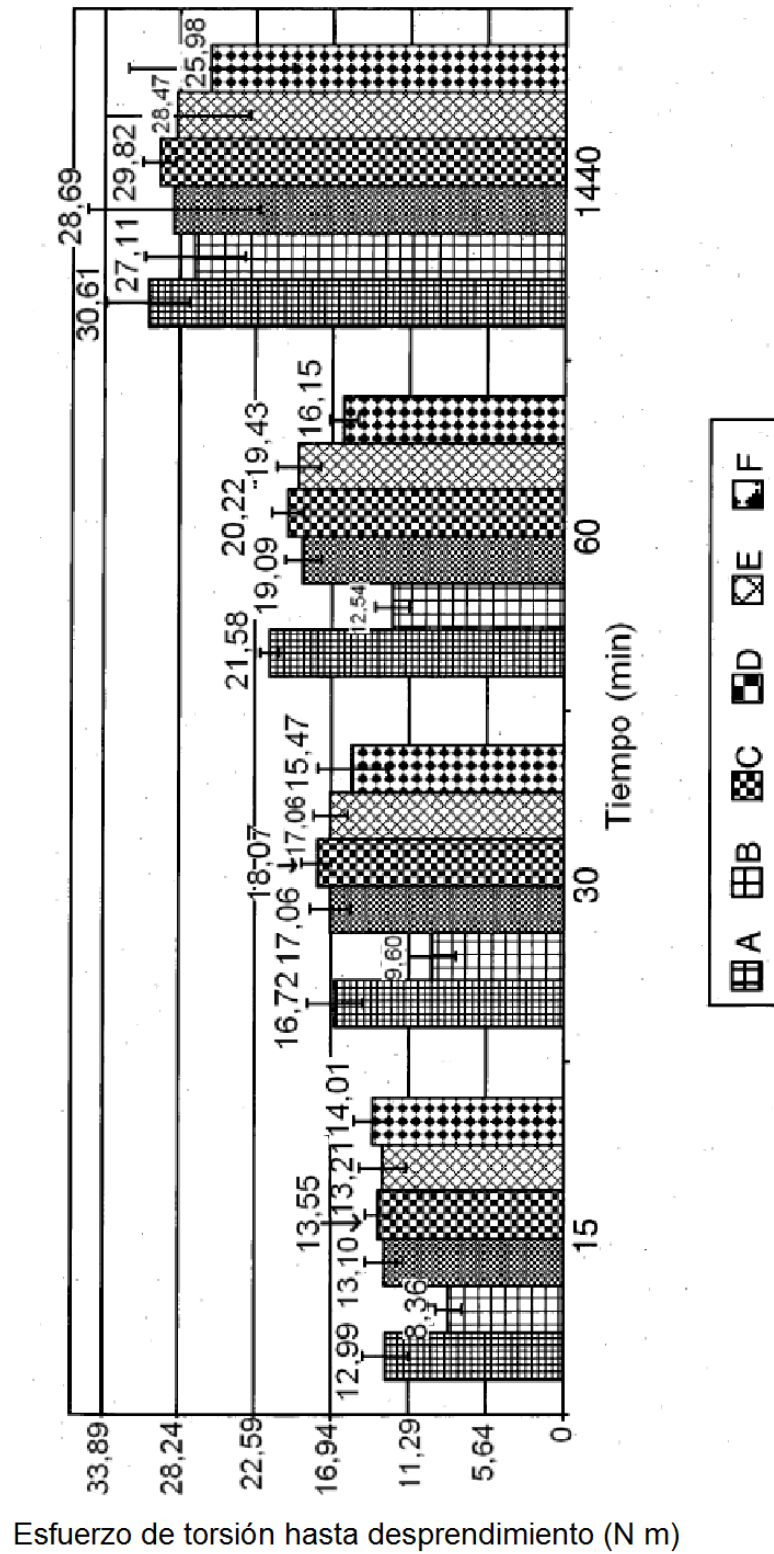


FIG. 1

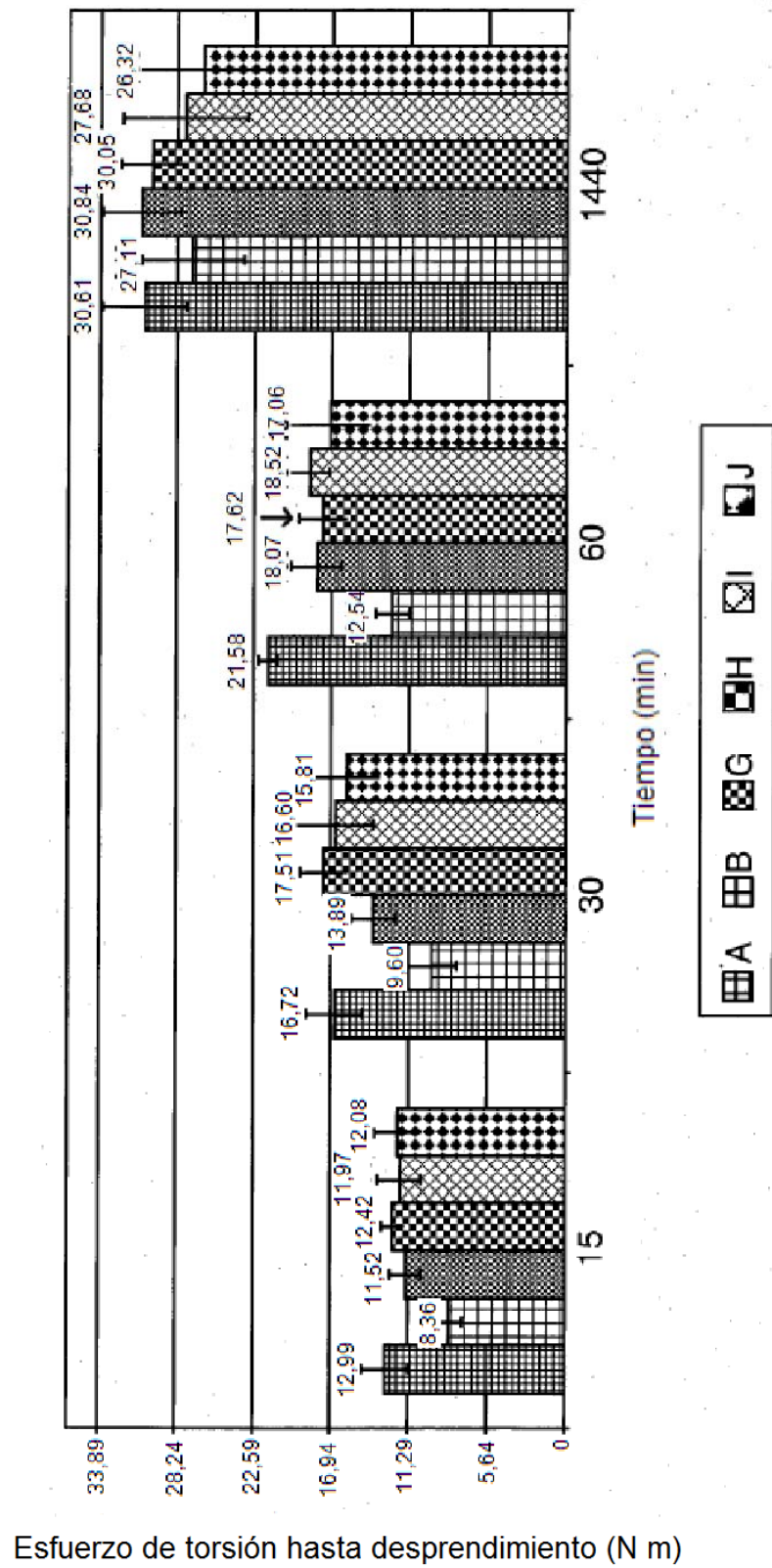


FIG. 2

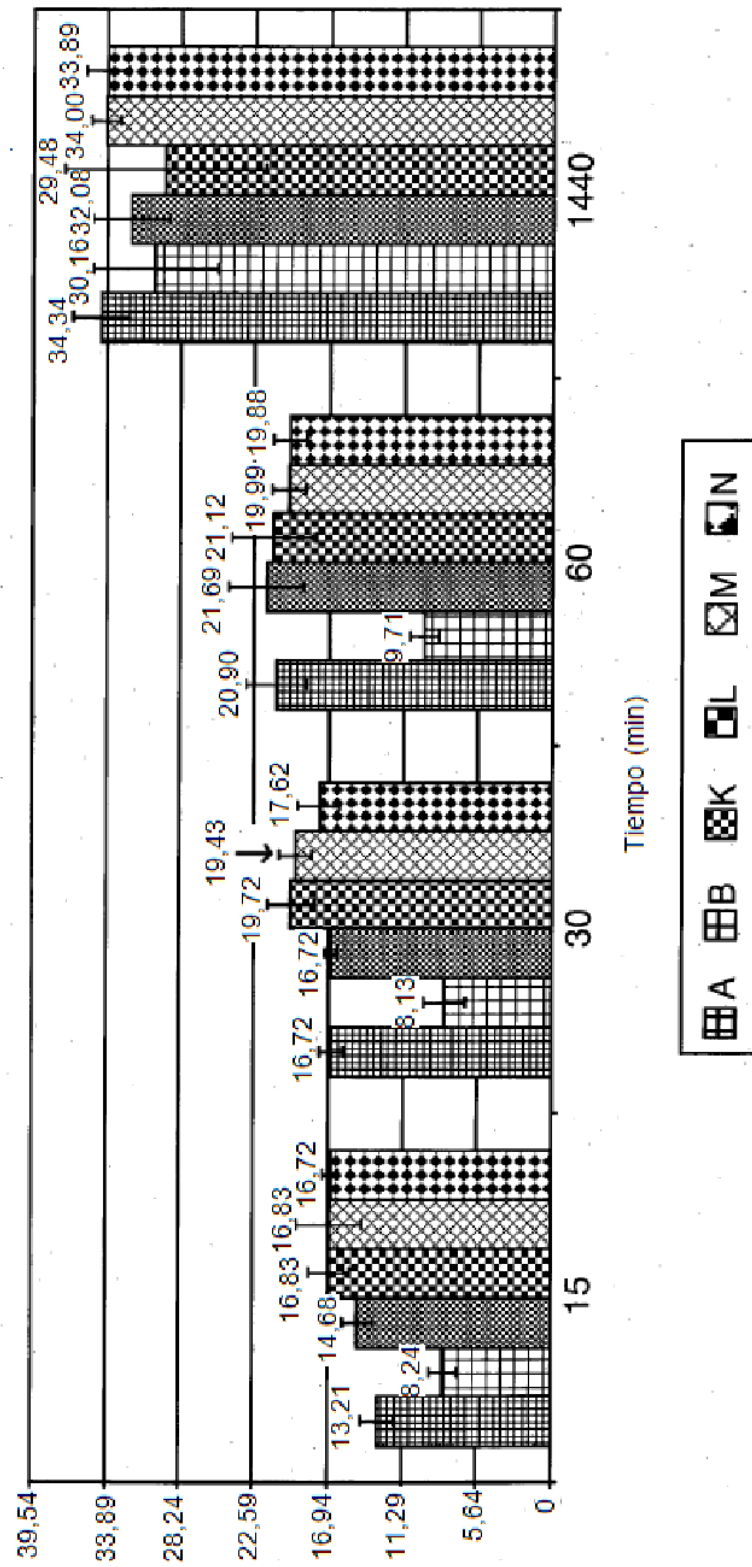


FIG. 3

Esfuerzo de torsión hasta desprendimiento (N m)