

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 827**

51 Int. Cl.:

C07C 275/02 (2006.01)

C07C 233/09 (2006.01)

C07C 233/08 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 5/06 (2006.01)

C07C 275/06 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2010 E 10729441 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2385936**

54 Título: **Complejos de peróxido de hidrógeno y su uso en un sistema de curado de adhesivos anaerobios**

30 Prioridad:

07.01.2009 US 143001 P

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

12.06.2015

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:

KLEMARCZYK, PHILIP, T.;

BIRKETT, DAVID;

FARRELL, DAVID;

WROBEL, PETER;

MCARDLE, CIARAN y

CLARKE, GREG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 537 827 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

Complejos de peróxido de hidrógeno y su uso en un sistema de curado de adhesivos anaerobios

5 CAMPO

La presente invención se refiere a complejos de peróxido de hidrógeno y a composiciones anaerobias curables que emplean estos complejos.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA RELACIONADA

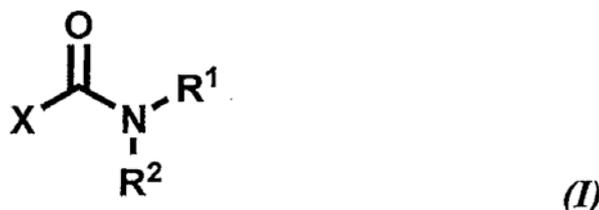
Las composiciones anaerobias adhesivas son muy conocidas por su capacidad para permanecer en estado líquido no polimerizado en presencia de oxígeno y curar a estado sólido tras la exclusión del oxígeno. Los primeros trabajos sobre las composiciones anaerobias adhesivas se concentraron en el desarrollo de un sistema de curado que mejorase la velocidad y/o fuerza de unión de la composición adhesiva. Se han desarrollado diversos sistemas de curado para composiciones anaerobias adhesivas que se centran principalmente en un comportamiento eficaz de la reacción redox, que es la base de la química anaerobia.

Las composiciones anaerobias en general contienen monómeros funcionales (met)acrílicos, un iniciador orgánico hidroperoxi o peréster, acelerantes tales como sacarina y/o dimetil-p-toluidina, estabilizantes tales como hidroquinona u otros estabilizantes fenólicos y quelantes metálicos tales como EDTA sódico. Los expertos en la materia saben que los peróxidos sirven como fuente de generación de radicales libres que inician la curación por radicales libres de composiciones de monómeros adhesivos anaerobios polimerizables. Son ilustrativos de dichos iniciadores los diacil peróxidos tales como benzoil peróxido; dialquil peróxidos tales como di-terc-butil peróxido; peróxidos de cetona tales como peróxido de metiletilcetona; y perésteres que se hidrolizan fácilmente, por ejemplo, peracetato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo y diperftalato de di-terc-butilo.

Una clase particularmente útil de iniciadores peroxi es la de los hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno ("CHP"), hidroperóxido de metiletilcetona, hidroperóxido de terc-butilo ("TBH") e hidroperóxido de metiletilcetona. Entre ellos, el hidroperóxido de cumeno es particularmente popular. No obstante, los iniciadores peroxi usados actualmente en la técnica adolecen de varias carencias. Por ejemplo, los hidroperóxidos de alquilo, tales como el hidroperóxido de cumeno, tiene un olor desagradable distintivo. Además, existe preocupación acerca de la toxicidad del hidroperóxido de cumeno. Por ejemplo, el documento de Estados Unidos 4.446.246 desvela sistemas catalizadores y un método para la curación de una composición etilénicamente insaturada curable por peróxido (por ejemplo, acrílica o vinílica) en la que el sistema catalizador es una combinación del agente de curado peróxido y un activador de Cu^{+1} o una combinación de un agente de curado de peróxidos y un sistema activador que comprende un alcohol furfúrico y un catalizador ácido.

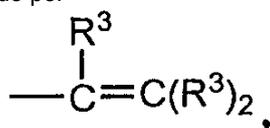
Independientemente del estado de la técnica, hay un deseo permanente de encontrar tecnologías alternativas para los iniciadores peroxi y composiciones anaerobias para diferenciar los productos existentes, superar las carencias de la técnica y ofrecer garantías en caso de escasez o falta de suministro de materias primas. Por consiguiente, sería deseable identificar nuevos materiales que funcionen como iniciador peroxi y que se puedan usar en composiciones curables anaerobiamente.

En algunas realizaciones no limitantes, se proporciona un sistema de curado aeróbico, que comprende uno o más componentes de curado anaerobios seleccionados del grupo constituido por sacarina, toluidinas, acetil fenilhidrazina, y ácido maleico; y, un complejo que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:



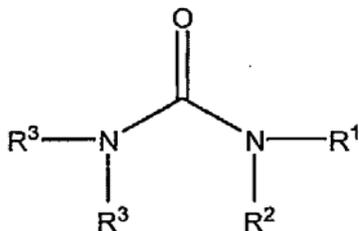
50

en la que: X se selecciona del grupo constituido por



-C(R³)₃, -C≡C(R³), -O(R³), y -S(R³), y cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente del grupo constituido por H, grupos alquilo, alqueno, grupos alquino C₂-C₈, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclo, y grupos cicloalquilo saturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en el anillo, o R² y un R³ opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico, o X es -N(R³)₂ y la Fórmula I está representada por la estructura:

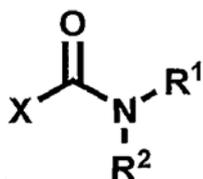
5



en la que: R¹ es un grupo alquilo; R² y R³ se seleccionan independientemente entre H y grupos alquilo, pero en la que al menos un R³ es un grupo alquilo.

10

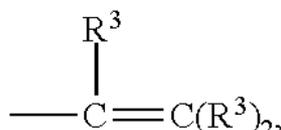
En algunas realizaciones no limitantes se proporciona una composición anaerobia curable que comprende: un componente de (met)acrilato; y, un complejo que comprende peróxidos de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:



(I)

15

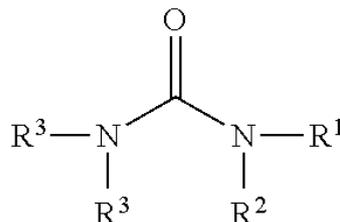
en la que: X se selecciona del grupo constituido por



20

-C(R³)₃, -C≡C(R³), -O(R³), y -S(R³), y cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente del grupo constituido por H, grupos alquilo, alqueno, grupos alquino C₂-C₈, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclo, y grupos cicloalquilo saturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en el anillo, o R² y un R³ opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico, o X es -N(R³)₂ y la Fórmula I está representada por la estructura:

25

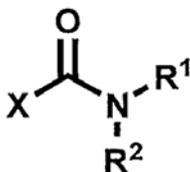


en la que: R¹ es un grupo alquilo; R² y R³ se seleccionan independientemente entre H y grupos alquilo, pero en la que al menos un R³ es un grupo alquilo.

30

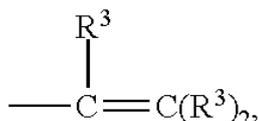
En algunas realizaciones no limitantes, se proporciona un método de preparación de una composición anaerobia curable, que comprende la etapa de mezclar juntos un componente de met(acrilato) y un sistema anaerobio de curado que comprende un complejo de peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:

35



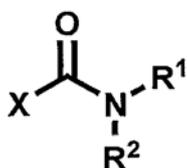
(I)

en la que X es:



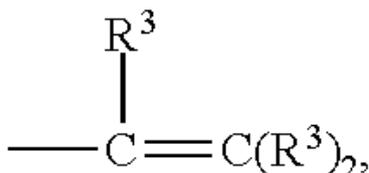
5 -C(R³)₃, -C≡C(R³), -O(R³), -N(R³)₂, o -S(R³); y cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente entre H, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclilo, y cicloalquilo, o R² y un R³ opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico.

10 En algunas realizaciones no limitantes, se proporciona un método de unión de dos o más sustratos, que comprende las etapas de: (a) proporcionar al menos dos sustratos; (b) dispensar sobre una superficie de uno o de ambos de los al menos dos sustratos que comprenden una composición adhesiva: (1) un complejo que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:



(I)

15 en la que X es:



20 -C(R³)₃, -C≡C(R³), -O(R³), -N(R³)₂, o -S(R³); y cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente entre H, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, arilo, heteroarilo heteroarilalquilo, heterociclilo, y cicloalquilo, o R² y un R³ opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico; y (2) un componente de (met)acrilato; (c) la puesta en contacto de las superficies de los al menos dos sustratos sobre los que se disponen la composición adhesiva; y (d) la exposición de la composición adhesiva a condiciones de curado.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

El resumen anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor cuando se lean junto con los dibujos adjuntos. En los dibujos:

30 La FIG. 1 representa un espectro de RMN ¹H de un complejo de N-metil pirrolidinona + H₂O₂ del Ejemplo 3 de acuerdo con la presente invención.

La FIG. 2 representa un espectro de IR de un complejo de N-metil pirrolidinona + H₂O₂ del Ejemplo 3 de acuerdo con la presente invención.

35 La FIG. 3 representa una estructura representativa de un complejo de urea + H₂O₂, así como esquemas de síntesis para llegar a un complejo de N,N'-dimetilurea + H₂O₂ y un complejo de tetrametilurea + H₂O₂.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

40 Además de en los ejemplos de trabajo, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de principios, condiciones térmicas, etc., usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se debe entender que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente invención. Al menos, todo parámetro debe interpretarse por lo menos en vista del número de dígitos significativos presentados y aplicando las técnicas de redondeo convencionales.

Independientemente de que los intervalos y parámetros numéricos que se exponen en la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con tanta precisión como sea posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene ciertos errores inherentes que son el resultado necesario de la desviación típica que se producen en sus respectivas mediciones de ensayo. Además, cuando en

este documento se expongan intervalos numéricos de ámbito variable, se contempla el uso de cualquier combinación de estos valores que incluya los valores mencionados.

5 Además, se debe entender que cualquier intervalo numérico mencionado en este documento se pretende que incluya todos los subintervalos contenidos en él. Por ejemplo, está previsto que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los subintervalos entre y que incluyen el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

10 Como se usa en este documento, el término "composición" está previsto que englobe un producto que comprende los principios especificados en las cantidades especificadas, así como cualquier producto que resulte, directa o indirectamente, de la combinación de los principios especificados en las cantidades especificadas.

15 Como se usa en este documento, el término "curado" usado junto con una composición, por ejemplo, una "composición cuando se cura" o "composición curada", significa que ciertos componentes curables o reticulables de la composición están al menos parcialmente curados o reticulados. En algunas realizaciones no limitantes, la conversión química de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, oscila entre el 5 % y el 100 % de la reticulación completa cuando la reticulación completa significa la reacción total de todos los componentes reticulables. En otras realizaciones no limitantes, el grado de reticulación oscila entre el 15 y el 80 % o entre el 50 y el 60 % de la reticulación total. El experto en la materia entenderá que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, se puede determinar mediante diversos métodos, tales como análisis dinámico
20 térmico-mecánico (DMA) usando un analizador de DMA de TA Instruments DMA 2980 sobre un intervalo de temperaturas de -65 °F (-18 °C) a 350 °F (177 °C) realizado en nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D4065-01. Este método determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de películas libres de recubrimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado están relacionadas con la estructura de
25 la red reticulada.

Como se usa en este documento, "equivalentes" significa equivalentes molares a menos que se indique lo contrario. Con respecto a un complejo, el número de equivalentes es igual al número de moles del complejo formado.

30 El término "complejo" se refiere a una entidad molecular formada por asociación de dos o más moléculas, normalmente mediante enlaces no covalentes, tal como puentes de hidrógeno o un enlace iónico. Con respecto a un complejo de peróxido de hidrógeno y uno o más compuestos orgánicos, la formación del complejo normalmente se atribuye a los puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales ricos en electrones del compuesto orgánico y el peróxido de hidrógeno. Únicamente para fines ilustrativos, la Figura 3 representa una estructura representativa de un
35 complejo de urea y peróxido de hidrógeno en el que las líneas de enlace punteadas representan las fuerzas de asociación entre las moléculas formadas, es decir, los puentes de hidrógeno.

El término "sustituido" significa que uno o más hidrógenos sobre el átomo designado han sido sustituidos con una selección del grupo indicado, siempre que no se supere la valencia normal del átomo designado en las
40 circunstancias existentes, y que la sustitución produzca un compuesto estable. Las combinaciones de sustituyentes y/o variables únicamente son permisibles si dichas combinaciones producen compuestos estables. Por "compuesto estable" o "estructura estable" se quiere decir un compuesto que es suficientemente robusto para soportar el aislamiento a partir de una mezcla de reacción hasta un grado de pureza útil, y su formulación en un agente terapéutico eficaz. La frase "opcionalmente sustituido" significa la sustitución opcional con los grupos, radicales, o
45 restos especificados.

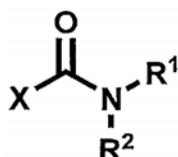
El término "interrumpido" significa que un átomo designado junto con el esqueleto del compuesto se sustituye con una selección del grupo indicado, siempre que no se supere la valencia normal del átomo designado en las
50 circunstancias existentes, y que la interrupción produzca un compuesto estable. Por "compuesto estable" o "estructura estable" se quiere decir un compuesto que es suficientemente robusto para soportar el aislamiento a partir de una mezcla de reacción hasta un grado de pureza útil, y su formulación en un agente terapéutico eficaz. La frase "opcionalmente interrumpido" significa la interrupción opcional del esqueleto con los grupos, radicales, o restos especificados.

55 Como se usa en este documento, "formado a partir de" o "preparado a partir de" indica una expresión abierta, por ejemplo, "que comprende". Como tal, se pretende que una composición "formada a partir de" o "preparada a partir de" una lista de componentes mencionados sea una composición que comprenda al menos estos componentes mencionados o el producto de reacción de al menos estos componentes mencionados, y además puede comprender otros componentes no mencionados, durante la formación o preparación de la composición.

60 La invención se refiere a *un sistema anaerobio de curado que comprende uno o más componentes de curado y complejos peróxido de hidrógeno y composiciones anaerobias curables que emplean complejos de peróxido de hidrógeno que pueden ser útiles en adhesivos y sellantes polimerizables (curables)*. Las composiciones anaerobias normalmente están constituidas de monómeros insaturados curables, específicamente monómeros de éster de metacrilato, junto con un sistema anaerobio de curado, que puede incluir uno o más iniciadores de polimerización a
65 base de peroxi.

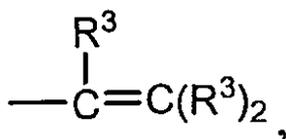
Los presentes inventores han descubierto complejos de peróxido de hidrógeno que se pueden usar como iniciadores de polimerización a base de peroxi en el sistema de curado de composiciones anaerobias curables, y en particular adhesivos anaerobios. La adición de estos complejos como sustitutos de parte o de todos los iniciadores convencionales a base de peroxi que incluyen iniciadores de hidroperóxido de alquilo (tal como hidroperóxido de cumeno) de forma sorprendente proporciona velocidades de curado y propiedades físicas al menos comparables a las de los productos formados a partir de ellos, en comparación con las observadas en composiciones anaerobias curables convencionales. Como tal, estos manteles proporcionan muchos beneficios a los adhesivos anaerobios, incluyendo pero no limitado a: menos problemas de olores y seguridad, una menor biodisponibilidad, una buena estabilidad de la formulación, y una buena solubilidad en composiciones anaerobias curables.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona un complejo que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:



(I)

en la que X es:



-C(R³)₃, -C≡C(R³), -O(R³), N(R³)₂, o -S(R³); y cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente entre H, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, arilo, heteroarilo heteroarilalquilo, heterociclilo, y cicloalquilo, o R² y un R³ opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico.

"Alquilo" significa un grupo hidrocarburo alifático que puede ser lineal o ramificado y que comprende de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena, de 1 a 12 átomos de carbono en la cadena, o de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena. Ramificado significa que hay unidos uno o más grupos alquilo inferior tales como metilo, etilo, o propilo, a una cadena alquilo lineal. "Alquilo inferior" significa un grupo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena que puede ser lineal o ramificado. El grupo alquilo puede estar sin sustituir u opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes, cada sustituyente que se selecciona independientemente entre halo, alquilo, arilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, alcoxi, alquiltio, amino, -NH(alquilo), -NH(cicloalquilo), -N(alquilo)₂, carboxi y -C(O)O-alquilo. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, t-butilo, y diacetona.

"Alquenilo" significa una cadena de hidrocarburo monovalente ramificado o no ramificado que tiene uno o más dobles enlaces en ella. El doble enlace de un grupo alquenilo puede estar conjugado o no conjugado con otro grupo insaturado. Grupos alquenilo adecuados incluyen, pero no están limitados a grupos alquenilo (C₂-C₈), tales como vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, 2-etilhexenilo, 2-propil-2-butenilo, 4-(2-metil-3-butenilo)-pentenilo. Un grupo alquenilo puede estar sustituido o no sustituido con uno o dos sustituyentes adecuados. "Alquinilo" significa un hidrocarburo monovalente de cadena ramificada o no ramificada que tiene uno o más triples enlaces en ella. El enlace triple de un grupo alquinilo puede estar conjugado o no conjugado con otro grupo insaturado. Grupos alquinilo adecuados incluyen, pero no están limitados a, grupos alquinilo (C₂-C₈), tales como etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, metilpropinilo, 4-metil-1-butinilo, 4-propil-2-pentinilo y 4-butil-2-hexinilo. Un grupo alquinilo puede estar sustituido o no sustituido con uno o dos sustituyentes adecuados.

"Aralquilo" significa un radical en el que un grupo arilo, como se define a continuación, está sustituido con un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo, como se ha definido anteriormente.

"Arilo" significa un sistema de anillo aromático monocíclico o multicíclico que comprende de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo", que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en este documento. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y naftilo.

"Heteroarilo" significa un sistema de anillo aromático monocíclico o multicíclico que comprende de 5 a 14 átomos en el anillo, preferentemente de 5 a 10 átomos de anillo, en el que uno o más de los átomos del anillo es un elemento distinto del carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno o azufre, solos o en combinación. Los ejemplos no limitantes de

heteroarilos útiles incluyen aquellos que contienen de 5 a 6 átomos en el anillo. El "heteroarilo" puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo", que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. El prefijo aza, oxa o tia antes del nombre raíz heteroarilo significa que como átomo del anillo hay presente al menos uno de un átomo de nitrógeno, oxígeno, o azufre, respectivamente. Un átomo de nitrógeno de un heteroarilo puede estar opcionalmente oxidado al N-óxido correspondiente. Los ejemplos no limitantes de heteroarilos adecuados incluyen piridilo, pirazinilo, furanilo, tienilo, pirimidinilo, piridona (incluyendo piridonas N-sustituidas), isoxazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, furazanilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirazinilo, piridazinilo, quinoxalinilo, ftalazinilo, oxindolilo, imidazo[1,2-a]piridinilo, imidazo[2,1-b]tiazolilo, benzofurazanilo, indolilo, azaindolilo, bencimidazolilo, benzotienilo, quinolinilo, imidazolilo, tienopiridilo, quinazolinilo, tienopirimidilo, pirrolopiridilo, imidazopiridilo, isoquinolinilo, benzoazaindolilo, 1,2,4-triazinilo, benzotiazolilo, y similares. El término "heteroarilo" también se refiere a restos heteroarilo parcialmente saturados tales como, por ejemplo, tetrahidroisoquinolilo, tetrahidroquinolilo, y similares.

"Heteroarilalquilo" significa un radical de la fórmula $-R_aR_f$ en la que R_a es un alquilo como se ha definido anteriormente y R_f es un radical heteroarilo como se ha definido anteriormente. La fracción heteroarilo del radical heteroarilalquilo puede estar opcionalmente sustituida como se ha definido anteriormente para un grupo heteroarilo. La fracción alquilo del radical heteroarilalquilo puede estar opcionalmente sustituida como se ha definido anteriormente para un grupo alquilo.

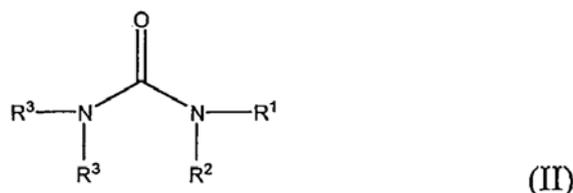
"Cicloalquilo" significa un hidrocarburo saturado o insaturado que forma al menos un anillo, que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en el anillo, preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono en el anillo. Los anillos en un grupo cicloalquilo son no aromáticos. Un grupo cicloalquilo puede estar sustituido o no sustituido, e incluye grupos cicloalquenilo.

"Heterociclilo" significa un grupo cíclico no aromático de 4-7 miembros que contiene uno, dos o tres heteroátomo(s) seleccionados independientemente entre N, O, y S. El grupo heterociclilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. Los ejemplos incluyen pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, isotiazolilo, tiazolilo, piperidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tetrahidrofuranilo, dioxolanilo, tetrahidrotienilo, dioxanilo, y ditianilo.

"Alicíclico" se refiere a un grupo que es tanto alifático como cíclico y contiene uno o más anillos de carbono que pueden estar saturados o insaturados, pero son no aromáticos. El grupo heterociclilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo", que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de anillos alicíclicos incluyen cicloalcanos, tales como ciclopropano, ciclobutano, y ciclohexano, cicloalcanos policíclicos, y alcanos bicíclicos, tales como norborneno y norbornadieno.

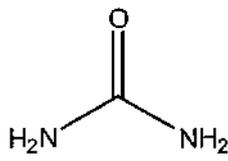
"Sustituyente del sistema de anillo" significa un sustituyente unido a un sistema de anillo aromático o no aromático que, por ejemplo, sustituye un hidrógeno disponible en el sistema de anillo. Los sustituyentes del sistema de anillo pueden ser iguales o diferentes, cada uno que se selecciona independientemente entre alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, aralquilo, alquilarilo, heteroaralquilo, heteroarilalquenilo, heteroarilalquinilo, alquilheteroarilo, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, acilo, aroilo, halo, nitro, ciano, carboxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, aralcoxycarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, $-C(=N-CN)-NH_2$, $-C(=NH)-NH_2$, $-C(=NH)-NH(\text{alquilo})$, Y_1Y_2N- , Y_1Y_2N- alquil-, $Y_1Y_2NC(O)-$, $Y_1Y_2NSO_2-$ y $-SO_2NY_1Y_2$, en las que Y_1 e Y_2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo, y aralquilo. "Sustituyente del sistema de anillo" también puede significar un solo resto que sustituye simultáneamente dos hidrógenos disponibles sobre dos átomos de carbono adyacentes (un H sobre cada carbono) en un sistema de anillo.

En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto de Fórmula I puede ser un compuesto de urea de acuerdo con la Fórmula II:

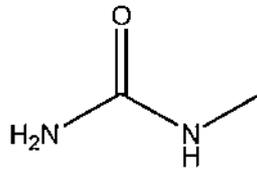


en la que en la Fórmula II: cada R^1 , R^2 , y cada R^3 se selecciona independientemente entre H, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclilo, y cicloalquilo. En algunas realizaciones no limitantes, R^2 y un R^3 opcionalmente se pueden tomar juntos para formar un anillo alicíclico. En algunas realizaciones preferidas, cada uno de R^1 , R^2 , y cada R^3 se seleccionan independientemente entre H y alquilo inferior (C_1-C_6), tal como alquilo C_1-C_3 .

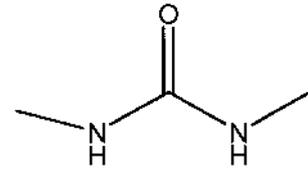
Ejemplos no limitantes de compuestos de Fórmula II incluyen:



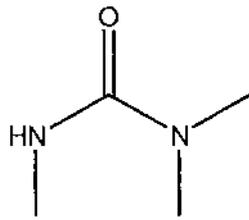
urea



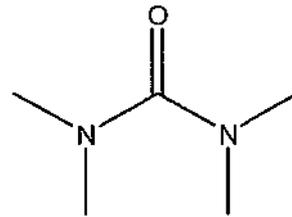
metilurea



N,N'-dimetilurea



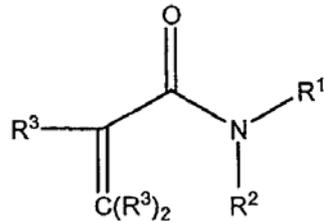
trimetilurea



tetrametilurea

5

En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto de Fórmula I puede ser un compuesto de amida acrílica de acuerdo con la Fórmula III:



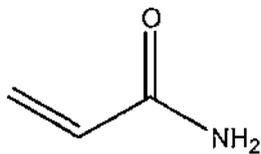
(III)

10

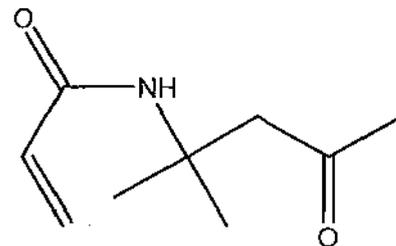
en la que en la Fórmula III: R¹, R² y R³ cada uno se selecciona independientemente entre H, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclilo, y cicloalquilo.

15

Ejemplos no limitantes de compuestos de Fórmula III incluyen:



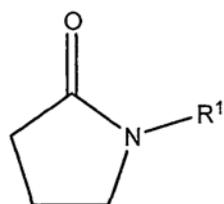
acrilamida



N-diacetona acrilamida

20

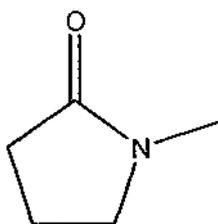
En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto de Fórmula I puede ser un compuesto de pirrolidinona de acuerdo con la Fórmula IV:



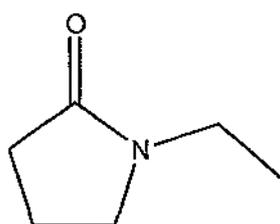
(IV)

en la que en la Fórmula IV: R¹ se selecciona entre H, alquilo, alquenoilo, alquinoilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclilo, y cicloalquilo. En algunas realizaciones no limitantes, R¹ es alquilo, tal como alquilo C₁-C₁₂.

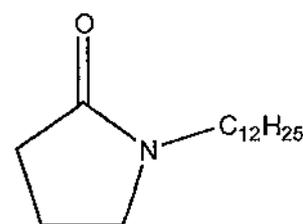
Ejemplos no limitantes de compuestos de Fórmula IV incluyen:



N-metilpirrolidinona



N-etilpirrolidinona



N-dodecilpirrolidinona

Los complejos de la presente invención se pueden preparar usando métodos convencionales que son muy conocidos por los expertos en la materia. Los métodos habituales de producción de complejos incluyen la cristalización del complejo en una solución acuosa añadiendo el compuesto complejante (aquí, el compuesto de Fórmula I) a una solución de peróxido de hidrógeno y permitiendo que el complejo cristalice en las condiciones adecuadas. Véase, por ejemplo, Lu, Hughes y Giguere (J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63 págs. 1507-1513). También son conocidos los métodos no acuosos de preparación de un complejo de peróxido de hidrógeno, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 5.770.739 (Lin).

En algunas realizaciones no limitantes, el peróxido de hidrógeno está presente en una cantidad que oscila entre 0,33 y 2,0 equivalentes en base a los equivalentes totales del complejo, tal como de 0,66 a 1,5 aproximadamente.

Los sistemas anaerobios de curado de la presente invención se forman mediante la combinación de complejos con uno o más componentes anaerobios de curado seleccionados del grupo constituido por sacarina, toluidinas, acetil fenil hidrazina, y ácido maleico.

Ejemplos específicos de *componentes anaerobios de curado* incluyen sacarina, toluidinas, tales como N,N-dietil-p-toluidina ("DE-p-T") y N,N-dimetil-o-toluidina ("DM-o-T"), acetil fenilhidrazina ("APH"), y ácido maleico. Véase, por ejemplo Patentes de Estados Unidos Nos. 3.218.305 (Kriebler), 4.180.640 (Melody), 4.287.330 (Rich) y 4.321.349 (Rich).

Los sistemas anaerobios de curado de la presente invención se pueden preparar usando métodos convencionales que son muy conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, los componentes del sistema de curado se pueden mezclar entre sí en cualquier orden conveniente coherente con los papeles y funciones que los componentes vayan a realizar en el sistema de curado. Se pueden emplear técnicas de mezcla convencionales usando aparatos conocidos.

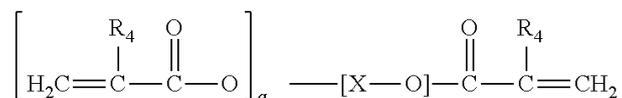
En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona una composición anaerobia curable. Generalmente, las composiciones anaerobias curables se basan en un componente de (met)acrilato junto con una composición anaerobia inductora de la curación. En algunas realizaciones no limitantes, la composición anaerobia curable de la presente invención se basa en el componente de (met)acrilato, junto con el sistema anaerobio de curado descrito anteriormente.

Monómeros de (met)acrilato adecuados para su uso como componente de (met)acrilato en las composiciones anaerobias curables de la presente invención se pueden seleccionar entre una amplia variedad de materiales, tales como los representados por H₂C=CGCO₂R⁸, en la que G puede ser hidrógeno, halógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y R⁸ se puede seleccionar entre alquilo, cicloalquilo, alquenoilo, cicloalquenoilo, alcarilo, aralquilo, o grupos arilo que tienen de 1 a 16 átomos de carbono, cualquiera de ellos que 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.

Otros monómeros de (met)acrilato adecuados para su uso en este documento incluyen monómeros polifuncionales de (met)acrilato, por ejemplo, (met)acrilatos di- o tri-funcionales tales como di(met)acrilatos de polietilenglicol, (met)acrilatos y di(met)acrilatos de tetrahidrofurano, (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 tetraetilendiglicol, 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, tal como (met)acrilato de bisfenol-A etoxilado.

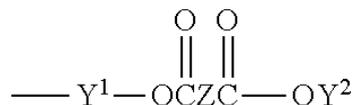
Otros monómeros de (met)acrilato adicionales que se pueden usar en el presente documento incluyen restos de (met)acrilato de silicona ("SiMA"), tales como los que se enseñan y reivindican en la Patente de Estados Unidos No. 5.605.999 (Chu).

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



en la que R⁴ es un radical seleccionado entre hidrógeno, halógeno, y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; q es un número entero igual a al menos 1, y preferentemente igual de 1 a 4; y X es un radical que contiene al menos dos átomos de carbono y que tiene una capacidad de unión total de q más 1. Con respecto al límite superior para el número de átomos de carbono en X, existen monómeros viables esencialmente con cualquier valor. Como cuestión práctica, sin embargo, un límite superior general es de 50 átomos de carbono, preferentemente de 30, y lo más preferentemente de 20.

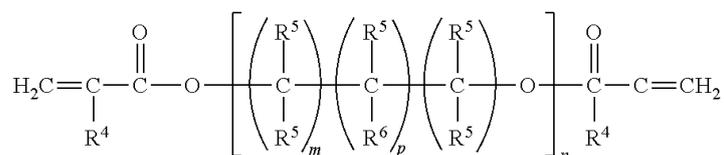
Por ejemplo, X puede ser un radical orgánico de la fórmula:



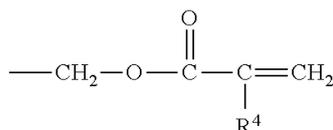
en la que cada uno de Y¹ e Y² es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 2 átomos de carbono, y preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, y Z es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 1 átomo de carbono, y preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono.

Otras clases de monómeros útiles son los productos de reacción de di- o tri- alquilolaminas (por ejemplo, etanolaminas o propanolaminas) con ácidos acrílicos, tales como los descritos en la patente francesa No. 1.581.361.

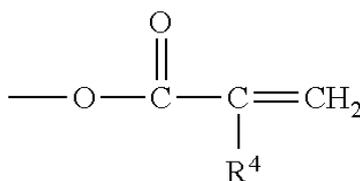
Los ejemplos no limitantes de oligómeros de éster acrílico útiles incluyen los que tienen la siguiente fórmula general:



en la que R⁵ representa un radical seleccionado entre hidrógeno, alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y



en la que R⁴ es un radical seleccionado entre hidrógeno, halógeno, y alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono; R⁶ es un radical seleccionado entre hidrógeno, hidroxilo, y

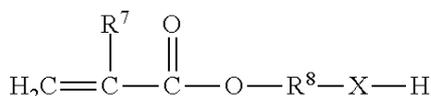


m es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a 15 o superior, y preferentemente de 1 a 8; n es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a 40 o superior, y preferentemente entre 2 y 10; y p es 0 o 1.

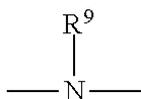
Ejemplos típicos de oligómeros de éster acrílico que corresponden a la fórmula general anterior incluyen dimetacrilato de di-, tri- y tetraetilenglicol; dimetacrilato de di(pentametilenglicol); diacrilato de tetraetilenglicol; di(cloroacrilato) de tetraetilenglicol; diacrilato de diglicerol; tetrametacrilato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

Aunque pueden ser deseables ésteres de diacrilato y de otros poliacrilatos, y en particular los ésteres de poliacrilato descritos en los párrafos anteriores, también se pueden usar ésteres de acrilato monofuncionales (ésteres que contienen un grupo acrilato). Cuando se trata de ésteres de acrilato monofuncionales, es muy preferible usar un éster que tenga un resto alcohólico relativamente polar. Dichos 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 la curación, lo que produce propiedades de curado más deseables, así como un sellante o adhesivo más duradero. Lo más preferentemente, el grupo polar se selecciona entre grupos de hidrógeno lábiles, un anillo heterocíclico, hidroxilo, amino, ciano, y grupos halo polares. Ejemplos típicos de compuestos dentro de esta categoría son el metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo ("HPMA"), metacrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de cianoetilo, y metacrilato de cloroetilo.

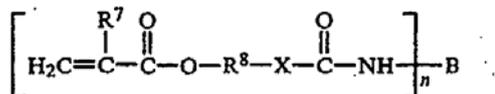
Otra clase útil de monómeros se prepara mediante la reacción de un éster de acrilato de alquilo o arilo sustituido monofuncionalmente que contiene un átomo de hidrógeno activo sobre el sustituyente funcional. Este material monofuncional terminado con acrilato se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico en proporciones adecuadas con el fin de convertir todos los grupos isocianato a grupos uretano o ureido. Los ésteres de acrilato de alquilo y arilo monofuncionales preferentemente son los acrilatos y metacrilatos que contienen grupos funcionales hidroxilo o amino sobre su fracción nonacrilato. Ésteres de acrilato adecuados para su uso tienen la fórmula



en la que X se selecciona entre -O- y



y R⁹ se selecciona entre hidrógeno y alquilo inferior de 1 a 7 átomos de carbono; R⁷ se selecciona entre hidrógeno, cloro y radicales metilo y etilo; y R⁸ es un radical orgánico divalente seleccionado entre alquilenilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno o naftileno. Estos grupos tras la reacción adecuada con un poliisocianato, producen:



en la que n es un número entero de 2 a 6; B es un radical orgánico polivalente seleccionado entre alquilo, alquilenilo, cicloalquilo, cicloalquilenilo, arilo, aralquilo, radicales alcarilo o heterocíclicos tanto sustituidos como no sustituidos; y R⁷, R⁸ y X tienen los significados proporcionados anteriormente.

Los materiales que contienen hidroxilo y amina adecuados para su uso en la preparación de los productos monoméricos anteriores están ilustrados por, pero no están limitados a, materiales tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de aminoetilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de aminopropilo, acrilato de hidroxihexilo, metacrilato de t-butilaminoetilo y metacrilato de hidroxioctilo.

Los poliisocianatos orgánicos preferidos comprenden los diisocianatos de alquilenilo superiores, los diisocianatos de cicloalquilenilo y los diisocianatos aromáticos que contienen 8 o más átomos de carbono y preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, octametilendiisocianato, durendiisocianato, 4,4'-difenildiisocianato, y toluendiisocianato.

Naturalmente, también se pueden usar combinaciones de estos monómeros de (met)acrilato y otras clases de monómeros.

5 En las composiciones curables de la presente invención, el complejo de peróxido de hidrógeno y el uno o más compuestos de Fórmula I normalmente se emplean en el intervalo del 0,1 al 10 por ciento en peso, en base al peso total de la composición, siendo deseable del 1 al 5 por ciento en peso.

10 En las composiciones curables de la presente invención, el componente de (met)acrilato normalmente comprende del 10 al 90 por ciento en peso de la composición, tal como del 60 al 90 por ciento en peso, en base al peso total de la composición.

15 Recientemente, se han incluido componentes adicionales en composiciones anaerobias curables tradicionales para alterar las propiedades físicas de las composiciones curables o de sus productos de reacción. Aunque estos componentes se describen en términos de adiciones a las composiciones anaerobias curables, también se pueden considerar como parte del sistema anaerobio de curado descrito en este documento, como entenderá un experto en la materia.

20 Por ejemplo, se puede incluir uno o más de los componentes de maleimida, co-reactivos que confieren resistencia térmica, componentes diluyentes reactivos en condiciones elevadas de temperatura, mono- o poli-hidroxicarbonos, plastificantes poliméricos, y quelantes (véase, Patente de Estados Unidos No. 6.391.993) para modificar las propiedades físicas y/o el perfil de curado de la formulación y/o la fuerza o la resistencia a la temperatura del adhesivo curado.

25 Cuando se usan, la maleimida, el co-reactante, el diluyente reactivo, el plastificante, y/o mono- o poli-hidroxicarbonos, pueden estar presentes en una cantidad dentro del intervalo del 1 por ciento aproximadamente al 30 por ciento en peso aproximadamente, en base al peso total de la composición anaerobia curable.

30 También se pueden emplear estabilizantes e inhibidores (tales como fenoles, incluyendo hidroquinonas y tetrahidroquinonas y quinonas, tales como naftaquinona y antraquinona) para controlar y prevenir la descomposición prematura de peróxido y la polimerización de la composición de la presente invención, así como agentes quelantes (tales como la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA") y beta cetoésteres) para atrapar cantidades de trazas de los contaminantes metálicos en ellos. Cuando se usan, los quelantes normalmente pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad del 0,001 por ciento en peso al 0,1 por ciento en peso, en base al peso total de la composición anaerobia curable.

35 Se usan soluciones de catalizador metálico o sus pre-mezclas en cantidades del 0,03 al 0,1 por ciento en peso. Se pueden incorporar otros agentes tales como espesantes, plastificantes no reactivos, cargas, componentes endurecedores (tales como elastómeros y cauchos), y otros aditivos conocidos cuando el experto en la materia crea que es conveniente hacerlo.

40 La presente invención también proporciona métodos de preparación y uso de las composiciones anaerobias curables de la invención.

45 Las composiciones de la presente invención se pueden preparar usando métodos convencionales que son muy conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, los componentes de las composiciones de la invención se pueden mezclar juntos en cualquier orden conveniente consistente con los papeles y funciones que los componentes vayan a realizar en las composiciones. Se pueden emplear técnicas de mezcla convencionales usando aparatos conocidos.

50 Las composiciones de esta invención se pueden aplicar a una variedad de sustratos para obtener los beneficios y ventajas deseados descritos en el presente documento. Por ejemplo, se pueden construir sustratos adecuados a partir de acero, latón, cobre, aluminio, cinc, vidrio y otros metales y aleaciones, cerámicas y termoestables. Se puede aplicar un cebador apropiado a una superficie del sustrato elegido para mejorar la velocidad de curado. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 5.811.473 (Ramos). Un uso particularmente deseable de las composiciones descritas en el presente documento es como fijador de roscas, es decir, para asegurar una tuerca a un perno. Esto se logra mediante la aplicación de la composición a las roscas de un perno, su acoplamiento a una tuerca y permitir su curación.

60 La curación se puede conseguir en un amplio rango de tiempos dependiendo de la composición, aplicación y geometría de aplicación, y temperatura de curado específicas. Para composiciones anaerobias, la velocidad de curado normalmente oscila entre minutos (muy rápida) y días (muy lenta).

65 La curación de una composición polimerizable se puede conseguir sometiendo la composición a condiciones de curado, tales como, pero no limitado a, calentamiento, etc., que da lugar a la reacción de grupos reactivos de la composición y que produce la polimerización y la formación de un polimerizado sólido. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, después de la polimerización y después de que se produzca la

reacción de la mayor parte de los grupos reactivos, la velocidad de reacción de los grupos reactivos restantes que no hayan reaccionado se vuelve progresivamente más lenta. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que se cure al menos parcialmente. El término "se cure al menos parcialmente" significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en la que se produce la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar un polimerizado sólido. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado de tal manera que se alcance una curación sustancialmente completa y en la que una mayor exposición a condiciones de curado no produce ninguna mejora significativa en las propiedades del polímero, tales como la resistencia o la dureza.

Además, esta invención proporciona un método de preparación de una composición anaerobia curable, una de cuyas etapas incluye mezclar conjuntamente un componente de (met)acrilato y un sistema anaerobio de curado descritos anteriormente.

La invención también proporciona un artículo preparado a partir de las composiciones anaerobias curables descritas en este documento.

La invención también proporciona un método de unión de dos o más sustratos usando las composiciones anaerobias adhesivas de la presente invención, cuyas etapas incluyen aplicar la composición a una superficie de sustrato deseada y exponer la composición a un entorno anaerobio durante un tiempo suficiente para curar el composición.

En vista de la descripción anterior de la presente invención, está claro que se proporciona una amplia gama de opciones prácticas. Los siguientes ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos, y no se deben interpretar para limitar en modo alguno las enseñanzas de este documento.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se llevó a cabo una investigación para evaluar los complejos de peróxido de hidrógeno-urea como posibles sustitutos para los hidroperóxidos de alquilo, y en particular del hidroperóxido de cumeno, en composiciones anaerobias curables.

Los estudios iniciales de los sistemas modelo que contienen un complejo de peróxido de hidrógeno y urea ("UHP"), acetil fenilhidrazina ("APH"), y dimetacrilato de trietilenglicol ("TRIEGMA") mostraron tiempos de polimerización en bloque similares cuando se compara con sistemas análogos de hidroperóxido de cumeno ("CHP"), APH, y TRIEGMA.

Se realizó una comparación directa de la idoneidad del UHP como sustituto del CHP en un sistema anaerobio de curado mediante la formulación de las composiciones de la Tabla 1. El UHP fue fácil de formular y se disuelve fácilmente en los monómeros. Por otra parte, el UHP era esencialmente inodoro.

TABLA 1

Compuesto	Ej. comparativo (% en peso)	Composición 1-1 (% en peso)	Composición 1-2 (% en peso)
(Met)acrilato de hidroxipropilo ("HPMA")	8,00	8,00	8,00
Metacrilato de isobornilo ("IBOMA")	15,00	15,00	15,00
Metacrilato de fenoxietilo	27,14	27,69	27,14
Resina de metacrilato de uretano	24,34	24,34	24,34
Radical estabilizante	0,25	0,25	0,25
Quelante de EDTA	0,65	0,65	0,65
Estabilizante del quelante	0,65	0,65	0,65
Sacarina	0,75	0,75	0,75
Acetil fenilhidrazina ("APH")	0,77	0,77	0,77
Ácido acrílico	1,00	1,00	1,00
Fosfato metacrilato	0,10	0,10	0,10
Succinato de metacriloxietilo	1,00	1,00	1,00
Partículas de polietileno	6,50	6,50	6,50
Partículas de PTFE	2,50	2,50	2,50

Compuesto	Ej. comparativo (% en peso)	Composición 1-1 (% en peso)	Composición 1-2 (% en peso)
Agente fluorescente	1,00	1,00	1,00
Pigmento	0,02	0,02	0,02
Hidroperóxido de cumeno ("CHP")	1,50	0	0
Complejo de peróxido de hidrógeno y urea ("UHP")	0	0,95	1,50
Sílice gaseosa	8,83	8,83	8,83
Total	100,00	100,00	100,00

5 Se realizaron ensayos de la fuerza de unión de acuerdo con el método de ensayo de la norma ASTM D1002-05. Además, se determinó la estabilidad a 82 °C de las formulaciones de acuerdo con una evaluación en la que se evaluó que la formulación tiene una estabilidad de almacenamiento aceptable si la formulación adhesiva permanece líquida durante 3 horas o superior a 82 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación. Se observó una peor estabilidad a 82 °C particularmente a un nivel más elevado de UHP (Composición 1-2). No obstante, la Composición 1-2 se asentó después de unos días.

TABLA 2

Ensayo	Ej. comparativo	Composición 1-1	Composición 1-2
24 h. a temperatura ambiente curado en Swai con 0 de separación	9,1 N/mm ²	3,4 N/mm ²	4,6 N/mm ²
24 h. a temperatura ambiente curado en Swai con 0,125 mm de separación	4,2 N/mm ²	0,8 N/mm ²	1,4 N/mm ²
24 h. a temperatura ambiente curado en GBMS con 0 de separación	9,05 N/mm ²	9,2 N/mm ²	6,2 N/mm ²
24 h. a temperatura ambiente curado en GBMS con 0,125 mm de separación	6,6 N/mm ²	2,2 N/mm ²	1,6 N/mm ²
Estabilidad a 82 °C	> 4 h	> 1 < 2 h	<1 h
Swai = inserto de aluminio Slatwall GBMS = Acero dulce granallado			

10

Ejemplo 2

Se llevó a cabo una investigación para evaluar determinados complejos sustituidos de peróxido de hidrógeno y urea como posibles sustitutos para los hidroperóxidos de alquilo en composiciones anaerobias curables.

15

Los compuestos de la Tabla 3 se mezclaron juntos a mano en una botella de plástico para formar una composición base de acrilato. A continuación, la composición base resultante de acrilato se sometió a ultrasonidos durante 1 hora para disolver la sacarina.

20

TABLA 3

Compuesto	Cantidad (phr)
Metacrilato de poli(etilenglicol)	100
Solución de inhibidor radicalario	0,23
Solución quelante	0,96
Sacarina	1,73
N,N-dietil-p-toluidina	0,61
N,N-dimetil-o-toluidina	0,30

Se preparó un complejo de N,N'-dimetil urea y peróxido de hidrógeno ("dimetil UHP") y un complejo de tetrametil urea y peróxido de hidrógeno ("tetrametil UHP") de acuerdo con el esquema de síntesis de la FIG. 3.

25

Se prepararon composiciones de muestra individuales de acuerdo con las formulaciones de la Tabla 4. Cada composición de muestra contenía una cantidad igual de la composición base de acrilato de la Tabla 3 y un iniciador a base de peróxido diferente. Las muestras se prepararon mezclando a mano los componentes individuales en botellas de 30 ml. La formulación con el complejo de urea y peróxido de hidrógeno ("UHP"), Composición 2-2, se sonicó durante 45 minutos después de la mezcla con el fin de disolver el UHP que está inicialmente en forma sólida.

30

Se observó que el dimetil UHP y el tetrametil UHP habían mejorado significativamente la solubilidad en monómeros acrílicos no polares en comparación con el UHP.

TABLA 4

	Composición 2-1	Composición 2-2	Composición 2-3	Composición 2-4
Base (de la Tabla 3)	10 g	10 g	10 g	10 g
CHP	0,10 g	-	-	-
UHP	-	0,057 g	-	-
Dimetil UHP	-	-	0,073 g	-
Tetrametil UHP	-	-	-	0,09 g

CHP = hidroperóxido de cumeno
 UHP = complejo de urea y peróxido de hidrógeno
 Dimetil UHP = complejo de N,N'-dimetilurea y peróxido de hidrógeno
 Tetrametil UHP = complejo de tetrametilurea y peróxido de hidrógeno

Se llevó a cabo el ensayo de adhesión Breakloose de acuerdo con la norma ASTM D5649. El par de Breakloose es el par de torsión inicial requerido para disminuir o eliminar la carga axial en un conjunto asentado. Se ensamblaron veinte muestras de tuercas y pernos para cada formulación de adhesivo probado. Se aplicó adhesivo al perno, y la tuerca se enroscó sobre el perno con un collar de acero como espaciador. Para los ensayos de adhesión de rotura, las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente durante 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y 24 horas después del montaje (cinco muestras cada uno). A continuación se registra la resistencia a la rotura (pulg-lbs) para cinco muestras de cada formulación de adhesivo después de 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y después de 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y una humedad relativa del 45-50 %, respectivamente. Los datos para estas evaluaciones se exponen a continuación en la Tabla 5.

Como puede verse en la Tabla 5, las muestras de tuercas/pernos probadas a las que se le añadió una cantidad de las Composiciones 2-2, 2-3, y 2-4, que contienen UHP, dimetil UHP y tetrametil UHP, respectivamente, mostraron sorprendentemente una resistencia a la rotura similares cuando se compara con esos valores de resistencia a la rotura de las Composiciones 2-1 que contenían el agente de curado hidroperóxido de cumeno a base de peróxido convencional. También se observó que las Composiciones 2-2, 2-3, y 2-4 no desprenden el olor desagradable asociado habitualmente a los hidroperóxidos de alquilo como el CHP.

TABLA 5

Intervalo de tiempo	Composición 2-1	Composición 2-2		Composición 2-3	Composición 2-4
15 minutos	14 pulg.lbs. *	0 pulg.lbs.		0 pulg.lbs.	0 pulg.lbs.
30 minutos	130 ± 21 pulg.lbs.	5 ± 2 pulg.lbs.		8 pulg.lbs. *	47 pulg.lbs. *
60 minutos	195 ± 32 pulg.lbs.	86 pulg.lbs. *		101 pulg.lbs. *	220 pulg.lbs. *
240 minutos	254 ± 31 pulg.lbs.	280 ± 29 pulg.lbs.		263 ± 40 pulg.lbs.	260 ± 58 pulg.lbs.
1440 minutos	262 ± 29 pulg.lbs.	295 ± 11 pulg.lbs.		292 ± 18 pulg.lbs.	292 ± 18 pulg.lbs.

* Los valores obtenidos de los ensayos eran demasiado dispersos para un cálculo significativo de la desviación típica.

TABLA 5A - Resultados de pulg.lbs convertidos a Nm

Intervalo de tiempo	Composición 2-1	Composición 2-2	Composición 2-3	Composición 2-4
15 minutos	1,58 Nm *	0 Nm	0 Nm	0 Nm
30 minutos	14,68 ± 2,37 Nm	0,56 ± 0,23 Nm	0,9 Nm *	5,31 Nm *
60 minutos	22,03 ± 3,61 Nm	9,71 Nm *	11,41 Nm *	24,856 Nm *
240 minutos	28,70 ± 3,50 Nm	31,63 ± 3,28 Nm	29,71 ± 4,52 Nm	29,38 ± 6,55 Nm
1440 minutos	29,60 ± 3,28 Nm	33,33 ± 1,24 Nm	32,99 ± 2,03 Nm	32,99 ± 2,03 Nm

* Los valores obtenidos de los ensayos eran demasiado dispersos para un cálculo significativo de la desviación típica.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo una investigación para evaluar un complejo de N-metil pirrolidinona y peróxido de hidrógeno como posible sustituto para los agentes de curado de hidroperóxido de alquilo en composiciones anaerobias curables.

Los compuestos de la Tabla 6 se mezclaron juntos a mano en una botella cuentagotas de plástico para formar una composición base de acrilato.

TABLA 6

Compuesto	Cantidad (phr)
Metacrilato de poli (etilenglicol)	100
Solución de inhibidor radicalario	0,23
Solución quelante	0,96
Sacarina	1,73
APH	0,25
Ácido maleico	0,50

Se formuló un complejo de N-metil pirrolidinona y H₂O₂ como sigue. 9,9 g (100 mmol) de N-metil pirrolidinona ("NMP") y 8,75 g de peróxido de hidrógeno ac. al 50 % (125 mmol) se combinaron en un matraz Erlenmeyer de 50 ml. La solución se calentó en un agitador/placa caliente a 60 °C aproximadamente. Después de agitar a 60 °C, la solución se vertió en una placa de cristalización de 125 ml, y el agua se dejó evaporar durante 72 horas a temperatura ambiente. Este proceso dio 14,7 g de complejo NMP/H₂O₂. El complejo se analizó por RMN ¹H (mostrado en la FIG. 1) y FT-IR (mostrado en la FIG. 2). El complejo era esencialmente inodoro.

Se prepararon composiciones de muestra individuales de acuerdo con las formulaciones de la Tabla 7. Cada composición de muestra contenía una cantidad igual de la composición base de acrilato de la Tabla 6 y un agente de curado a base de peróxido diferente. Las muestras se prepararon a mano mezclando los componentes en frascos cuentagotas pequeños de plástico.

TABLA 7

	Composición 3-1	Composición 3-2	Composición 3-3	Composición 3-4
Base (de la Tabla 3)	10 g	10 g	10 g	10 g
CHP	0,10 g	0,3 g	-	-
NMP/H ₂ O ₂	-	-	0,09 g	0,27 g

CHP = hidroperóxido de cumeno
NMP/H₂O₂ = complejo de N-metil pirrolidinona y peróxido de hidrógeno

Las composiciones se envejecieron a temperatura ambiente durante 2 días. Se realizó el ensayo de adhesión Breakloose de acuerdo con la norma ASTM D5649 de la manera que se ha descrito anteriormente. Se registraron las resistencias de rotura y el par de torsión prevalente (pulg.lbs) para cinco muestras de cada composición adhesiva después de 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y después de 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y una humedad relativa de 45-50 %, respectivamente. Los datos para estas evaluaciones se exponen a continuación en la Tabla 8.

Como puede verse en la Tabla 8, las muestras de tuercas/pernos probadas a las que se le añadió una cantidad de Composiciones 3-3 y 3-4, que contienen un complejo de NMP/H₂O₂ presentaban unas resistencias a la rotura sorprendentemente comparables cuando se comparan con los valores de resistencia a la rotura de las Composiciones 3-1 y 3-2 que contenían el agente de curado hidroperóxido de cumeno a base de peróxido convencional.

TABLA 8

Intervalo de tiempo	Composición 3-1	Composición 3-2	Composición 3-3	Composición 3-4
15 minutos	132 ± 23 pulg.lbs.	125 ± 29 pulg.lbs.	17 ± 7 pulg.lbs.	21 ± 8 pulg.lbs.
30 minutos	177 ± 33 pulg.lbs.	160 ± 30 pulg.lbs.	80 ± 11 pulg.lbs.	105 ± 22 pulg.lbs.
60 minutos	211 ± 28 pulg.lbs.	158 ± 23 pulg.lbs.	154 ± 33 pulg.lbs.	207 ± 10 pulg.lbs.
240 minutos	251 ± 37 pulg.lbs.	143 ± 40 pulg.lbs.	271 ± 16 pulg.lbs.	232 ± 26 pulg.lbs.
1440 minutos	251 ± 32 pulg.lbs.	150 ± 29 pulg.lbs.	234 ± 40 pulg.lbs.	282 ± 33 pulg.lbs.

TABLA 8A - Resultados de pulg.lbs convertidos a Nm

Intervalo de tiempo	Composición 3-1	Composición 3-2	Composición 3-3	Composición 3-4
15 minutos	14,91 ± 2,60 Nm	14,12 ± 3,28 Nm	1,92 ± 0,79 Nm	2,37 ± 0,90 Nm
30 minutos	19,99 ± 3,73 Nm	18,07 ± 3,39 Nm	9,04 ± 1,24 Nm	11,86 ± 2,48 Nm
60 minutos	23,94 ± 3,16 Nm	17,85 ± 2,60 Nm	17,40 ± 3,73 Nm	23,39 ± 1,13 Nm
240 minutos	28,54 ± 4,18 Nm	16,16 ± 4,52 Nm	30,62 ± 1,80 Nm	26,21 ± 2,94 Nm
1.440 minutos	28,36 ± 3,62 Nm	16,95 ± 3,28 Nm	26,44 ± 4,52 Nm	31,86 ± 3,73 Nm

Ejemplo 4

Se llevó a cabo una investigación para evaluar un complejo de N-dodecil-pirrolidinona y peróxido de hidrógeno como posible sustituto para los agentes de curado de hidroperóxido de alquilo en composiciones anaerobias curables.

Los compuestos de la Tabla 9 se mezclaron juntos a mano en una botella cuentagotas de plástico para formar una composición base de acrilato. A continuación, la composición base de acrilato resultante se sonicó durante 2 horas para disolver los componentes sólidos.

5

TABLA 9

Compuesto	Cantidad (phr)
Metacrilato de poli (etilenglicol)	100
Solución de inhibidor radicalario	0,23
Solución quelante	0,96
Sacarina	1,73
APH	0,25
Ácido maleico	0,50

Se preparó un complejo de N-dodecil pirrolidinona y peróxido de hidrógeno como sigue. Se combinaron 12,7 g (50 mmol) de N-dodecil-pirrolidinona y 6,8 g de peróxido de hidrógeno ac. al 50 % (100 mmol) en un matraz Erlenmeyer de 50 ml. La solución se calentó en un agitador/placa caliente a 60 °C aproximadamente con agitación. La mezcla de reacción permaneció turbia durante el calentamiento. Después de agitar a 60 °C durante 5 minutos, la solución se vertió en una placa de cristalización. Aparecieron dos fases. El agua se dejó evaporar durante 72 horas a temperatura ambiente. Este proceso dio 15,3 g de complejo de N-dodecil pirrolidinona/H₂O₂. El complejo era esencialmente inodoro.

10

15

Se prepararon composiciones de muestra individuales de acuerdo con las formulaciones de la Tabla 10. Cada composición de muestra contenía una cantidad igual de la composición base de acrilato de la Tabla 9 y un agente de curado a base de peróxido diferente. Las muestras se prepararon a mano mezclando los componentes en frascos cuentagotas pequeños de plástico.

20

TABLA 10

	Composición 4-1	Composición 4-2	Composición 4-3	Composición 4-4
Base (de la Tabla 9)	10 g	10 g	10 g	10 g
CHP	0,10 g	0,3 g	----	----
Dodecil PyrR/H ₂ O ₂	----	----	0,19 g	0,57 g

CHP = hidroperóxido de cumeno
Dodecil PyrR/H₂O₂ = complejo de dodecil pirrolidinona y peróxido de hidrógeno

Se realizó el ensayo de adhesión Breakloose de acuerdo con la norma ASTM D5649 de la manera que se ha descrito anteriormente. Se registraron las resistencias de rotura y el par de torsión prevalente (pulg.lbs) para cinco muestras de cada composición adhesiva después de 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y después de 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y una humedad relativa de 45-50 %, respectivamente. Los datos para estas evaluaciones se exponen a continuación en la Tabla 11.

25

TABLA 11

Intervalo de tiempo	Composición 4-1	Composición 4-2	Composición 4-3	Composición 4-4
15 minutos	3 pulg.lbs. *	6 pulg.lbs. *	23 pulg.lbs. *	11 pulg.lbs. *
30 minutos	52 ± 27 pulg.lbs.	54 ± 27 pulg.lbs.	28 pulg.lbs. *	19 pulg.lbs. *
60 minutos	152 ± 55 pulg.lbs.	146 ± 38 pulg.lbs.	101 pulg.lbs. *	26 pulg.lbs. *
240 minutos	239 ± 40 pulg.lbs.	188 ± 33 pulg.lbs.	36 pulg.lbs. *	20 pulg.lbs. *
1440 minutos	260 ± 35 pulg.lbs.	268 ± 38 pulg.lbs.	73 pulg.lbs. *	21 ± 2 pulg.lbs.

* Los valores obtenidos de los ensayos eran demasiado dispersos para un cálculo significativo de la desviación típica.

30

TABLA 11A - Resultados de pulg.lbs convertidos a Nm

Intervalo de tiempo	Composición 4-1	Composición 4-2	Composición 4-3	Composición 4-4
15 minutos	0,34 Nm *	0,68 Nm *	2,60 Nm *	1,24 Nm *
30 minutos	5,88 ± 3,05 Nm	6,10 ± 3,05 Nm	3,16 Nm *	2,15 Nm *
60 minutos	17,17 ± 6,21 Nm	16,04 ± 4,29 Nm	11,41 Nm *	2,94 Nm *
240 minutos	27,01 ± 4,52 Nm	21,24 ± 3,72 Nm	4,07 Nm *	2,26 Nm *
1440 minutos	29,38 ± 4,0 Nm	30,28 ± 4,29 Nm	8,25 Nm *	2,37 ± 0,27 Nm

* Los valores obtenidos de los ensayos eran demasiado dispersos para un cálculo significativo de la desviación típica.

Ejemplo 5

5 Se llevó a cabo una investigación para evaluar un complejo de N-diacetona acrilamida y peróxido de hidrógeno como posible sustituto para los agentes de curado de hidroperóxido de alquilo en composiciones anaerobias curables.

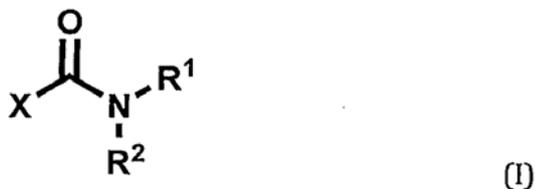
10 Se sintetizó un complejo de N-diacetona acrilamida y peróxido de hidrógeno y se comprobó que este complejo tenía una solubilidad significativamente mejor sobre un complejo de urea y peróxido de hidrógeno ("UHP", como se ha descrito anteriormente) en monómeros acrílicos no polares. El complejo de N-diacetona acrilamida/H₂O₂ era esencialmente inodoro.

15 El complejo de N-diacetona acrilamida/H₂O₂ se usó como agente de curado en un adhesivo anaerobio modelo de roscas y se comprobó que funciona tan bien como el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido convencional en adhesivos anaerobios. Se cree que este concepto también funcionaría con N,N-dialquilacrilamidas.

REIVINDICACIONES

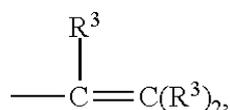
1. Un sistema anaerobio de curado que comprende:

- 5 uno o más componentes anaerobios de curado seleccionados del grupo constituido por sacarina, toluidinas, acetil fenil hidrazina, y ácido maleico; y, un complejo que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:

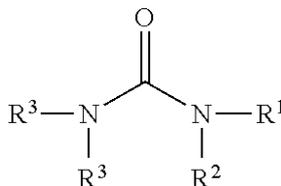


10

en la que: X se selecciona del grupo constituido por



- 15 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$, $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)$, $-\text{O}(\text{R}^3)$, y $-\text{S}(\text{R}^3)$, y cada R^1 , R^2 y R^3 se selecciona independientemente del grupo constituido por H, grupos alquilo, alquenoilo, grupos alquinoilo $\text{C}_2\text{-C}_8$, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclilo, y grupos cicloalquilo saturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en el anillo, o R^2 y un R^3 opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico, o X es $-\text{N}(\text{R}^3)_2$ y la Fórmula I está representada por la estructura:

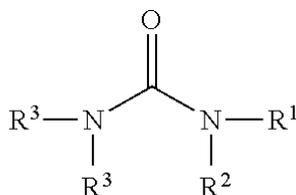


20

en la que: R^1 es un grupo alquilo; R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre H y grupos alquilo, pero en la que al menos un R^3 es un grupo alquilo.

- 25 2. El sistema anaerobio de curado de la reivindicación 1, en el que el peróxido de hidrógeno está presente en una cantidad que varía de 0,33 a 2,0 equivalentes en base a los equivalentes totales del complejo.

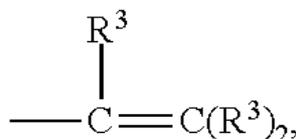
3. El sistema anaerobio de curado de la reivindicación 1, en el que X es $-\text{N}(\text{R}^3)_2$ y la Fórmula I está representada por la estructura:



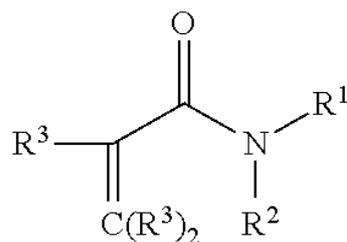
30

en la que R^1 y al menos un R^3 se seleccionan independientemente entre grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$.

- 35 4. El sistema anaerobio de curado de la reivindicación 1, en el que X es



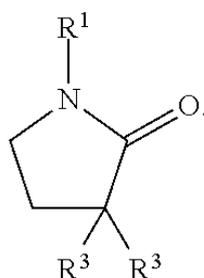
y la Fórmula I está representada por la estructura:



en la que cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y grupos alquilo.

5 5. El sistema anaerobio de curado de la reivindicación 1, en el que X es -C(R³)₃.

6. El sistema anaerobio de curado de la reivindicación 5, en el que un R³ y R² se toman juntos para formar un anillo alicíclico C₂-C₆, y la Fórmula I está representada por la siguiente estructura:



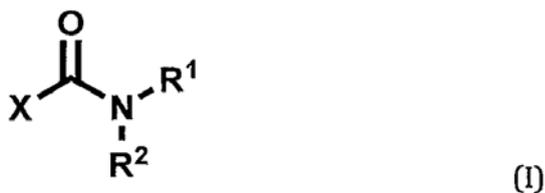
10

7. El sistema anaerobio de curado de la reivindicación 6, en el que R¹ se selecciona entre H y alquilo.

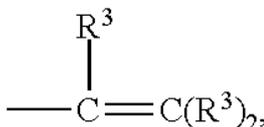
15 8. El sistema anaerobio de curado de la reivindicación 1, en el que el complejo comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por: urea N-sustituida, pirrolidinona N-sustituida, y acrilamida N-sustituida.

9. Una composición anaerobia curable que comprende:

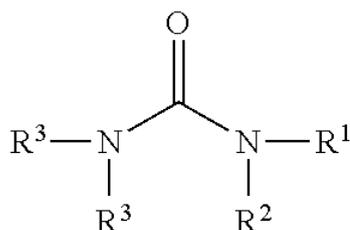
20 un componente de (met)acrilato; y,
un complejo que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:



25 en la que: X se selecciona del grupo constituido por



30 -C(R³)₃, -C=C(R³), -O(R³), y -S(R³), y cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente del grupo constituido por H, grupos alquilo, alqueno, grupos alquilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclilo, y grupos cicloalquilo saturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en el anillo, o R² y un R³ opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico.
o X es -N(R³)₂ y la Fórmula I está representada por la estructura:



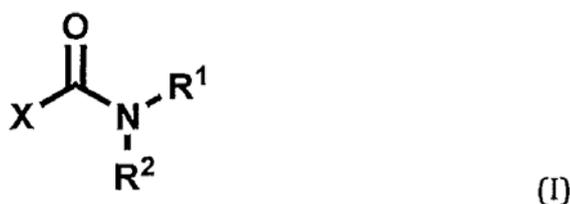
en la que: R¹ es un grupo alquilo; R² y R³ se seleccionan independientemente entre H y grupos alquilo, pero en la que al menos un R³ es un grupo alquilo.

5 10. La composición de la reivindicación 9, en la que el componente de (met)acrilato comprende compuestos representados por H₂C=CGCO₂R⁴, en la que G es un miembro seleccionado del grupo constituido por hidrógeno, halógeno y alquilo que tiene de 1 a cuatro átomos de carbono aproximadamente y R⁴ es un miembro seleccionado del grupo constituido por alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alcarilo, y grupos arilo que tienen de 1 a 16 átomos de carbono aproximadamente, con o sin sustitución o interrupción por un miembro seleccionado del grupo constituido por silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbamato, amina, amida, azufre, sulfonato, y sulfona.

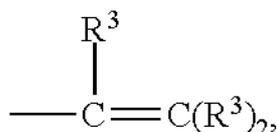
15 11. La composición curable de la reivindicación 9, en la que el componente de (met)acrilato comprende miembros seleccionados del grupo constituido por (met)acrilatos de silicona, di(met)acrilatos de polietilenglicol, (met)acrilatos de bisfenol-A, (met)acrilatos de bisfenol-A etoxilado, (met)acrilatos de bisfenol-F, (met)acrilatos de bisfenol-F etoxilado, (met)acrilatos y di(met)acrilatos de tetrahidrofurano, (met)acrilato de hidroxipropilo, di(met)acrilato de hexanodiol, y tri(met)acrilato de trimetilol propano.

20 12. La composición de la reivindicación 9, en la que el complejo está presente en una cantidad de entre el 0,1 y 10 % en peso en base al peso total de la composición.

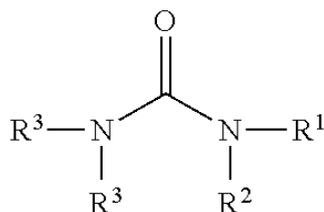
25 13. Un método de preparación de una composición anaerobia curable, que comprende la mezcla de un componente de met(acrilato) y un complejo que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto representado por la Fórmula I:



en la que: X se selecciona del grupo constituido por



35 -C(R³)₃, -C≡C(R³), -O(R³), y -S(R³), y cada R¹, R² y R³ se selecciona independientemente del grupo constituido por H, grupos alquilo, alqueno, grupos alquino C₂-C₈ no interrumpidos, aralquilo, arilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heterociclilo, y grupos cicloalquilo saturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en el anillo, o R² y un R³ opcionalmente se toman juntos para formar un anillo alicíclico, o X es -N(R³)₂ y la Fórmula I está representada por la estructura:



40 en la que: R¹ es un grupo alquilo; R² y R³ se seleccionan independientemente entre H y grupos alquilo, pero en la que al menos un R³ es un grupo alquilo.

14. Un método para unir dos o más sustratos, que comprende:

- (a) proporcionar al menos dos sustratos;
- (b) dispensar sobre una superficie de uno o ambos de los al menos dos sustratos una composición adhesiva de la reivindicación 9;
- (c) poner en contacto las superficies de los al menos dos sustratos sobre los que se disponen la composición adhesiva; y,
- (d) exponer la composición adhesiva a condiciones de curado.

5

10

