

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 781**

51 Int. Cl.:

C09J 4/04 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2006 PCT/US2006/027031**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.01.2007 WO07008971**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2006 E 06787000 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 1907496**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato endurecido**

30 Prioridad:

11.07.2005 US 698111 P

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

16.02.2017

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

ATTARWALA, SHABBIR;

WOJCIAK, STAN;

SUROWIECKI, BENJAMIN M.;

DAVILA, ROSA M.;

LI, LING y

GRISMALA, ROGER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 601 781 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de cianoacrilato endurecido

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones de cianoacrilato que incluyen, además del componente de cianoacrilato, un componente de endurecimiento de caucho, que es sustancialmente transparente e incoloro y que está sustancialmente exento de agentes de liberación y antioxidantes conocidos por alterar las velocidades de adherencia y la estabilidad durante el periodo de validez de las composiciones de cianoacrilato a las que se añaden. Como resultado, las composiciones de cianoacrilato endurecido por caucho de la invención demuestran mejores propiedades, tales como velocidad de adherencia, resistencia y periodo de validez en condiciones de envejecimiento acelerado.

15

Breve descripción de la tecnología relacionada

20 Las composiciones adhesivas de cianoacrilato se conocen bien, y se usan ampliamente como adhesivos instantáneos, de ajuste rápido con una gran diversidad de usos. Véase H.V. Coover, D.W. Dreifus y J.T. O'Connor, "Cyanoacrylate Adhesives" en Handbook of Adhesives, 27, 463-77, I. Skeist, ed., Van Nostry Reinhold, New York, 3ª ed. (1990). Véase también G.H. Millet, "Cianoacrylate Adhesives" en Structural Adhesives: Chemistry and Technology, S.R. Hartshorn, ed., Plenum Press, Nueva York, pág. 249-307 (1986).

25 El documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.440.910 (O'Connor) fue líder en composiciones de cianoacrilato endurecido por caucho a través del uso de ciertos polímeros orgánicos como aditivos de endurecimiento que son elastoméricos, es decir, de caucho, por naturaleza. Por lo tanto, la patente '910 se dirige a y reivindica un adhesivo curable que comprende una mezcla sustancialmente sin disolvente de: (a) un éster de cianoacrilato, y (b) de un 0,5 % a un 20 % en peso de un polímero elastomérico. El polímero elastomérico se selecciona entre copolímeros elastoméricos de un monómero de alqueno inferior y (i) ésteres del ácido acrílico, (ii) ésteres del ácido metacrílico o (iii) acetato de vinilo. De forma más específica, la patente '910 indica que se encontró que, como aditivos de endurecimiento para cianoacrilatos, cauchos acrílicos; poliéster uretanos; acetatos de etileno-vinilo; cauchos fluorados; polímeros de isopreno-acrilonitrilo; polietilenos clorosulfonados; y homopolímeros de acetato de polivinilo, eran particularmente útiles.

35 El documento WO02/00801 se refiere a adhesivos de cianoacrilato endurecido que contienen copolímeros de alqueno-acrilato, en los que dichos copolímeros de alqueno-acrilato proporcionan un aumento del endurecimiento con respecto al adhesivo curado.

40 El documento US 6.475.331 se refiere a composiciones que contienen cianoacrilato, que incluyen, además del componente de cianoacrilato, la combinación de los aceleradores para aumentar las velocidades de adherencia en ciertos sustratos.

45 El documento US 5,922,783 se refiere a una composición curable por radiación, que incluye un componente de cianoacrilato o una formulación que contiene cianoacrilato, un componente de metaloceno, y una cantidad de polimerización eficaz de un fotoiniciador.

50 El documento US 2004/0260045 se refiere a composiciones que contienen cianoacrilato que incluyen, además de componentes de cianoacrilato, ciertos aceleradores para aumentar las velocidades de adherencia en ciertos sustratos.

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

60 Un grupo de polímeros elastoméricos son los copolímeros de acrilato de metilo y etileno, fabricados por DuPont, con el nombre VAMAC, tal como VAMAC N123 y VAMAC B-124. DuPont informa que VAMAC N123 y VAMAC B-124 son una mezcla madre de elastómero de etileno/acrílico.

65 Henkel Corporation (como el sucesor de Loctite Corporation) ha comercializado durante un número de años desde la presentación de la patente '910, productos adhesivos de cianoacrilato endurecido por caucho con el nombre comercial BLACK MAX, que usa, como el componente de endurecimiento de caucho, los materiales de DuPont denominados VAMAC B-124 y N123. Además, Henkel ha comercializado en el pasado productos adhesivos de cianoacrilato endurecido por caucho transparentes y sustancialmente incoloros, en particular, LOCTITE 4203, 4204 y

4205, que usan como el componente de endurecimiento de caucho el material de DuPont, VAMAC G. Aunque VAMAC G no contiene cargas para proporcionar color o estabilizantes, si contiene adyuvantes de procesamiento. Se informa que estos adyuvantes de procesamiento -- o sistemas de liberación -- son ARMEEN 18D y ácido esteárico en combinación con GAFAC RL-210 (o con VANFRE UN, ZELEC UN o SERVOXYL VPAZ-100). Además, se cree que también se usa cera de éter de polietilenglicol como un adyuvante de procesamiento. Las ceras tales como esta interfieren con las propiedades físicas de las composiciones de cianoacrilato.

Parece que el caucho VAMAC VCS es el caucho de base, a partir de que se forman compuestos con los miembros restantes de la línea de productos VAMAC. VAMAC VCS es un producto de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico, que una vez que se han formado a continuación están sustancialmente libres de adyuvantes de procesamiento tales como los agentes de liberación octadecil amina, ésteres de fosfato orgánicos complejos y/o ácido esteárico, y antioxidantes, tales como difenilamina sustituida.

Recientemente, DuPont ha lanzado al mercado, cauchos con la denominación de marca VAMAC VMX 1012 y VCD 6200, que son cauchos preparados a partir de etileno y acrilato de metilo. Se cree que el caucho VAMAC VMX 1012 posee de poco a nada de ácido carboxílico en la estructura principal del polímero. Al igual que el caucho VAMAC VCS, los cauchos VAMAC VMX 1012 y VCD 6200 están sustancialmente libres de adyuvantes de procesamiento tales como los agentes de liberación octadecil amina, ésteres de fosfato orgánicos complejos y/o ácido esteárico, y antioxidantes tales como difenilamina sustituida, indicada anteriormente.

Por lo tanto, a pesar del estado de la tecnología y el éxito comercial experimentado por Henkel Corporation con su línea de productos adhesivos de cianoacrilato endurecido por caucho (tales como LOCTITE BLACK MAX 380 y 480 y LOCTITE 4203, 4204 y 4205), podría ser deseable proporcionar una composición de cianoacrilato endurecido por caucho sustancialmente transparente e incoloro, que demuestre un aumento de la velocidad de adherencia y estabilidad durante el periodo de validez en comparación con los cianoacrilatos endurecidos por caucho.

Sumario de la invención

La presente invención por lo tanto se dirige a una composición adhesiva de cianoacrilato endurecido por caucho, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, que incluye, además del componente de cianoacrilato, un componente de endurecimiento de caucho que tiene (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y combinaciones de (a) y (b), que, una vez que se forman los productos y/o dipolímeros de reacción, a continuación están libres de adyuvantes de procesamiento, tales como los agentes de liberación octadecil amina (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en Akzo Nobel con el nombre comercial ARMEEN 18D), ésteres de fosfato orgánicos complejos (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en R.T. Vanderbilt Co., Inc. nombre comercial VANFRE VAM), ácido esteárico y/o cera de éter de polietilenglicol, y antioxidantes, tales como difenilamina sustituida (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en Uniroyal Chemical con el nombre comercial NAUGARD 445).

Los adyuvantes de procesamiento y antioxidantes usados para formar compuestos de productos de reacciones de estos componentes por lo general se encuentran en los cauchos acrílicos VAMAC disponibles en DuPont, tales como VAMAC G o VAMAC B-124. Estos productos de caucho acrílico VAMAC, cuando se usan junto con cianoacrilatos, tienen una tendencia a desestabilizar el cianoacrilato por un lado (dando como resultado de este modo a un periodo de validez más corto a medida que el cianoacrilato se hace más reactivo) y por otro lado a retrasar la velocidad de adherencia. Ninguno de estos efectos es particularmente deseable.

Cuando cada uno de LOCTITE 4203, 4204 y 4205 son productos adhesivos de cianoacrilato endurecido por caucho transparentes e incoloros fabricados con VAMAC G, en ocasiones la presencia de los agentes de liberación y antioxidantes en el producto VAMAC, conduce a los efectos adversos indicados en el párrafo mencionado anteriormente.

La inclusión del agente de endurecimiento de caucho indicado anteriormente que no está formando compuesto con tales agentes de liberación y antioxidantes en una composición de cianoacrilato proporciona una mejora de las propiedades demostrada, tales como velocidades de adherencia, resistencias al cizallamiento, resistencia a la fractura y periodo de validez, cuando se comparan con los productos BLACK MAX o LOCTITE 4203, 4204 y 4205, y al menos velocidades de adherencia y periodo de validez comparables cuando se comparan con productos adhesivos de cianoacrilato gruesos, no endurecidos por caucho, tales como LOCTITE PRISM 401.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición curable por radiación que incluye un componente de cianoacrilato o una formulación que contiene cianoacrilato, un componente de metaloceno, un fotoiniciador, y un componente de endurecimiento de caucho que comprende (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y combinaciones de (a) y (b), que una vez que se forman los productos y/o dipolímeros de reacción entonces están libres de adyuvantes de procesamiento, tales como los agentes de

liberación octadecil amina, ésteres de fosfato orgánico complejos, ácido esteárico y/o cera de éter de polietilenglicol, y antioxidantes, tales como difenilamina sustituida.

5 La presente invención también se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 18 para unir dos sustratos entre sí, método que incluye la aplicación, a al menos uno de los sustratos, una composición como se ha descrito anteriormente, y a partir de ese momento acoplar los sustratos entre sí. El método, cuando se usa la composición curable por radiación tal como se ha definido, se puede usar cuando al menos uno de los sustratos es sustancialmente transmisivo a la radiación usada para curar la composición.

10 Además, la presente invención se refiere a productos de reacción de las composiciones de la invención de acuerdo con la reivindicación 17.

Además, la invención se refiere a un método, de acuerdo con la reivindicación 19, para preparar las composiciones de invención.

15 Y la invención se refiere a un método para conferir una o más de las siguientes propiedades a las composiciones de cianoacrilato endurecido por caucho: aumento de periodo de validez, velocidad de adherencia, aumento de desarrollo de resistencia al cizallamiento con el tiempo, y aumento de la resistencia al impacto lateral y resistencia a la fractura, método que incluye las etapas de proporcionar una composición de cianoacrilato, proporciona un agente de endurecimiento de caucho de (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico o (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo (o combinaciones de los mismos), y que es libre de ácidos y/o antioxidantes de procesamiento, y mezclar entre sí las composiciones de cianoacrilato y los agentes de endurecimiento de caucho.

25 La invención se entenderá más completamente mediante una lectura de la sección titulada "Descripción Detallada de la Invención", que sigue a continuación.

Breve descripción de las figuras

30 La FIG. 1 describe una representación del desarrollo de resistencia al cizallamiento superpuesto con el tiempo para una composición de la invención en comparación con dos productos de control en sustratos de aluminio.
La FIG. 2 describe una representación del desarrollo de resistencia al cizallamiento superpuesto con el tiempo para una composición de la invención en comparación con dos productos de control en sustratos de acero.
35 La FIG. 3 describe una representación del desarrollo de resistencia al cizallamiento superpuesto con el tiempo para una composición de la invención en comparación con dos productos de control en sustratos de cloruro de polivinilo.

Descripción detallada de la invención

40 Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a una composición adhesiva de cianoacrilato endurecido por caucho, que incluye, además del componente de cianoacrilato, un componente de endurecimiento de caucho que tiene (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y combinaciones de (a) y (b) que, una vez que se forman los productos y/o dipolímeros de reacción, entonces están libres de adyuvantes de procesamiento, tales como octadecil amina (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en Akzo Nobel con el nombre comercial, ARMEEN 18D), ésteres de fosfato orgánicos complejos (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en R.T. Vanderbilt Co., Inc. con el nombre comercial, VANFRE VAM), ácido esteárico y/o cera de éter de polietilenglicol y antioxidantes, tales como difenilamina sustituida (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en Uniroyal Chemical con el nombre comercial NAUGARD 445).

50 El componente de cianoacrilato incluye monómeros de cianoacrilato que se pueden elegir entre muchos sustituyentes, tales como los representados por $H_2C=C(CN)-COOR$, en la que R se selecciona entre grupos alquilo C_{1-15} , alcoxialquilo, cicloalquilo, alqueno, aralquilo, arilo, alilo y haloalquilo. De forma deseable, el monómero de cianoacrilato se selecciona entre cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, cianoacrilatos de propilo, 55 cianoacrilatos de butilo (tales como n-butil-2-cianoacrilato), cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de β -metoxietilo y combinaciones de los mismos. Uno particularmente deseable es el 2-cianoacrilato de etilo.

60 El componente de cianoacrilato se debería incluir en las composiciones en una cantidad en el intervalo de un 50 % a un 98 % en peso, con el intervalo de un 75 % a un 95 % en peso siendo deseable, y de un 85 % a un 90 % en peso de la composición total siendo particularmente deseable.

65 El componente de endurecimiento de caucho es un producto de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico que, una vez que se forman, entonces está sustancialmente libre de adyuvantes de procesamiento y antioxidantes. Los adyuvantes de procesamiento son agentes de liberación tales como octadecil amina (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en Akzo

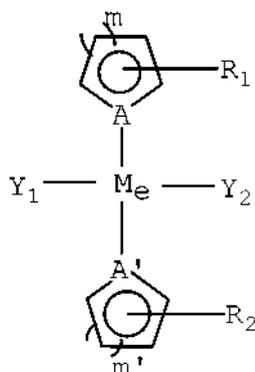
Nobel con el nombre comercial ARMEEN 18D), ésteres de fosfato orgánicos complejos (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en R.T. Vanderbilt Co., Inc. con el nombre comercial VANFRE VAM), ácido esteárico y/o cera de éter de polietilenglicol. El antioxidante es una difenilamina sustituida (que DuPont informa que están disponibles en el mercado en Uniroyal Chemical con el nombre comercial NAUGARD 445).

5 Como alternativa, el componente de endurecimiento de caucho es un dipolímero de etileno y acrilato de metilo que, una vez que se ha formado, entonces está sustancialmente libre de adyuvantes de procesamiento y antioxidantes.

10 Por supuesto, el componente de endurecimiento de caucho puede ser una combinación del producto de reacción del párrafo mencionado anteriormente y el dipolímero del presente párrafo.

El componente de endurecimiento de caucho debería estar presente en una concentración de un 1,5 % a un 20 % en peso, tal como de un 5 % a un 15 % en peso, con un 8 % a un 10 % siendo particularmente deseable.

15 Una diversidad de materiales organometálicos también son adecuados para su uso en el presente documento. Esos materiales de interés en particular en el presente documento pueden estar representados metalocenos con la estructura I:



I

20 en la que R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y pueden aparecer al menos una vez y hasta tantas como cuatro veces en cada anillo en el caso de un anillo de cinco miembros y hasta tantas como cinco veces en cada anillo en el caso de un anillo de seis miembros;

25 R₁ y R₂ se pueden seleccionar entre H; cualquier componente de alquilo de cadena lineal o ramificada que tenga de 1 a 8 átomos de carbono, tal como CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃ o similares; acetilo; vinilo; alilo; hidroxilo; carboxilo; -(CH₂)_n-OH, en el que n puede ser un número entero en el intervalo de 1 a 8; -(CH₂)_n-COOR₃, en el que n puede ser un número entero en el intervalo de 1 a 8 y R₃ puede ser cualquier componente de alquilo de cadena lineal o ramificada que tenga de 1 a 8 átomos de carbono;

30 H; Li; Na; o -(CH₂)_n, en el que n' puede ser un número entero en el intervalo de 2 a 8; -(CH₂)_n-OR₄, en el que n puede ser un número entero en el intervalo de 1 a 8 y R₄ puede ser cualquier componente de alquilo de cadena lineal o ramificada que tenga de 1 a 8 átomos de carbono; o -(CH₂)_n-N⁺(CH₃)₃ X⁻, en el que n puede ser un número entero en el intervalo de 1 a aproximadamente 8 y X puede ser Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻ o BF₄⁻;

35 Y₁ e Y₂ pueden no estar presentes en absoluto, pero cuando al menos uno está presente, estos pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre H, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ciano, metoxi, acetilo, hidroxilo, nitro, trialkilaminas, triarriaminas, trialkilfosfinas, trifenilamina, tosilo;

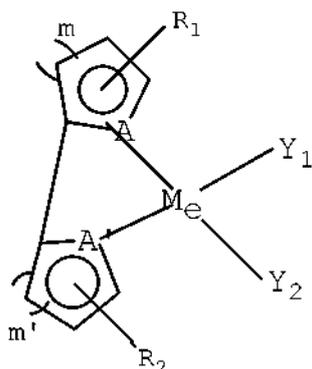
A y A' pueden ser iguales o diferentes y pueden ser C o N;

m y m' pueden ser iguales o diferentes y pueden ser 1 o 2; y

M_e es Fe, Ti, Ru, Co, Ni, Cr, Cu, Mn, Pd, Ag, Rh, Pt, Zr, Hf, Nb, V, Mo.

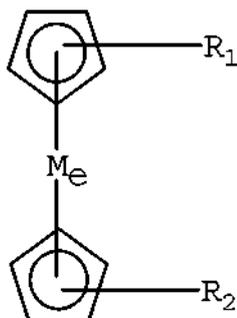
40 Por supuesto, dependiendo del estado de valencia, elemento representado por M_e puede tener ligandos adicionales -- Y₁ e Y₂ asociados con el mismo además de los ligandos carbocíclicos representados anteriormente (tal como cuando M_e es Ti e Y₁ e Y₂ son Cl⁻).

45 Como alternativa, la estructura de metaloceno I se puede modificar para que incluyan materiales tales como:



5 en los que R_1 , R_2 , Y_1 , Y_2 , A , A' , m , m' y M_e son como se han definido anteriormente. Un ejemplo particularmente deseable de un material de este tipo es cuando R_1 y R_2 son cada uno H; Y_1 e Y_2 son cada uno Cl; A y A' son cada uno N; m y m' son cada uno 2 y M_e es Ru.

En la estructura del metaloceno I, los materiales de metaloceno muy adecuados se pueden elegir entre los que están dentro de la estructura de metaloceno II:



II

10 en la que R_1 , R_2 y M_e son como se han definido anteriormente.

15 Los materiales de metaloceno particularmente muy adecuados entre los que están dentro de la estructura I se pueden elegir en los que R_1 , R_2 , Y_1 , Y_2 , m y m' son como se han definido anteriormente, y M_e se elige entre Ti, Cr, Cu, Mn, Ag, Zr, Hf, Nb, V y Mo.

20 De forma deseable, el metaloceno se selecciona entre ferrocenos (es decir, en los que M_e es Fe), tales como ferroceno, vinil ferrocenos, derivados de ferroceno, tales como butil ferrocenos o ferrocenos que forman complejos con diarilfosfina metal [por ejemplo, dicloruro de 1,1-bis (difenil-fosfina) ferroceno-paladio], titanocenos (es decir, en los que M_e es Ti), tales como bis(η^5 -2,4-ciclopentadien-1-il)-bis-[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil] titanio que está disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York con el nombre comercial "IRGACURE" 784DC, y derivados y combinaciones de los mismos. Un metaloceno particularmente deseable es el ferroceno.

25 Y para su uso en el presente documento también son deseables bis-alquilmetalocenos, por ejemplo, bis-alquilferrocenos (tales como diferrocenil etano, propanos, butanos y similares), en particular, ya que se puede usar aproximadamente la mitad del peso equivalente del material (en comparación con un compuesto que no sea bis-metaloceno) para obtener los resultados deseados, y además permaneciendo sin cambios. De entre estos materiales, el diferrocenil etano es particularmente deseable.

30 Por supuesto, otros materiales pueden ser muy adecuados para su uso como el componente de metaloceno. Por ejemplo, $M_e[CW_3-CO-CH=C(O)-CW'_3]_2$, en la que M_e es como se ha definido anteriormente, y W y W' pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre H, y halógenos, tales como F y Cl. Los ejemplos de materiales de este tipo incluyen acetato de platino (II) y acetilo ("PtACAC"), acetato de cobalto (II) y acetilo ("CoACAC"), acetato de níquel (II) y acetilo ("NiACAC") y acetato de cobre (II) y acetilo ("CuACAC"). También se pueden usar combinaciones de esos materiales.

En el presente documento, se puede usar un número de fotoiniciadores para proporcionar los beneficios y ventajas de la presente invención a los que se ha hecho referencia anteriormente. Los fotoiniciadores aumentan la rapidez del proceso de curado cuando las composiciones fotocurables como un conjunto se exponen a radiación electromagnética. Ciertos metalocenos, tales como "IRGACURE" 784DC, pueden servir para un fin doble tanto como metaloceno como fotoiniciador.

Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados para su uso en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, fotoiniciadores disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York con los nombres comerciales "IRGACURE" y "DAROCUR", de forma específica "IRGACURE" 184 (1-hidrox ciclohexil fenil cetona), 907 (2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino propan-1-ona), 369 (2-bencil-2-N,N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona), 500 (la combinación de 1-hidroxi ciclohexil fenil cetona y benzofenona), 651 (2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona), 1700 (la combinación de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil pentil) fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), y 819 [óxido de bis(2,4,6-trimetil benzoil) fenil fosfina] y "DAROCUR" 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano) y 4265 (la combinación de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenil-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona); y los fotoiniciadores de luz [azul] visible, dl-canforquinona e "IRGACURE" 784DC. Por supuesto, en el presente documento también se pueden usar combinaciones de estos materiales.

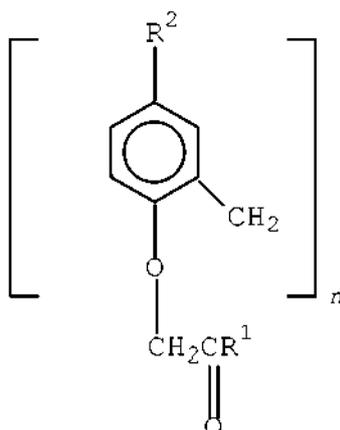
Otros fotoiniciadores útiles en el presente documento incluyen piruvatos de alquilo, tales como piruvatos de metilo, etilo, propilo, y butilo, y piruvatos de arilo, tales como fenilo, bencilo, y derivados apropiadamente sustituidos de los mismos.

Los fotoiniciadores particularmente muy adecuados para su uso en el presente documento incluyen fotoiniciadores de luz ultravioleta, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona (por ejemplo, "IRGACURE" 651), y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (por ejemplo, "DAROCUR" 1173), óxido de bis(2,4,6-trimetil benzoil) fenil fosfina (por ejemplo, "IRGACURE" 819), y la combinación de fotoiniciador de luz ultravioleta/visible de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetilpentil) fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (por ejemplo, "IRGACURE" 1700), así como el fotoiniciador de luz visible bis(η^5 -2,4-ciclopentadien-1-il)-bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio (por ejemplo, "IRGACURE" 784DC).

En las composiciones de cianoacrilato endurecido por caucho de la invención también se pueden incluir aceleradores, tal como uno cualquiera o más seleccionados entre calixarenos y oxacalixarenos, sílice coronas, éteres corona, ciclodextrinas, di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.

De los calixarenos y oxacalixarenos, se conocen muchos, y se informan en la bibliografía de patentes. Véanse por ejemplo los documentos de patente de Estados Unidos n.ºs 4.556.700, 4.622.414, 4.636.539, 4.695.615, 4.718.966, y 4.855.461.

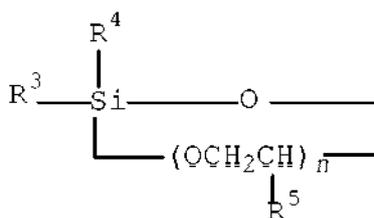
Por ejemplo, con respecto a los calixarenos, en el presente documento son útiles aquellos que están dentro de la siguiente estructura:



en la que R¹ es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R² es H o alquilo; y n es 4, 6 o 8.

Un calixareno particularmente deseable es el tetrabutyl tetra[2-etoxi-2-oxoetoxi]calix-4-areno.

Se conocen hospedadores de éteres corona. Por ejemplo, algunos ejemplos que se pueden usar en el presente documento ya sea de forma individual o en combinación, o junto con otro primer acelerador

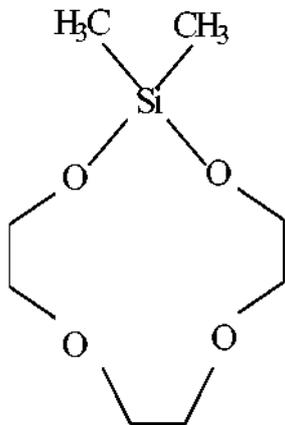


5 incluyen 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-18-corona-6, dicitclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metil-benzo-18-corona-6, 1,2-metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-vinilbenzo-15-corona-5, 1,2-vinilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxi-gen-20-corona-7. Véase el documento de patente de Estados Unidos n.º 4.837.260 (Sato).

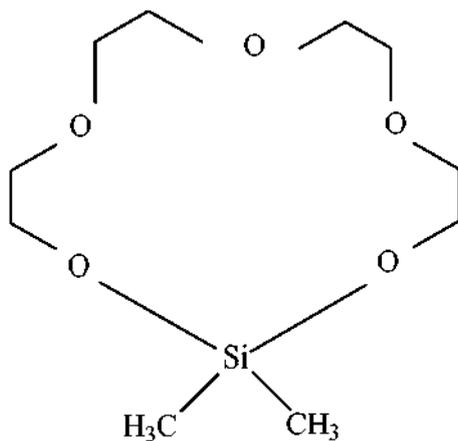
10 De las silicocoronas, de nuevo, se conocen muchas, y se informan en la bibliografía. Por ejemplo, una silicocorona habitual se puede representar con la siguiente estructura:

15 en la que R³ y R⁴ son grupos organo que por sí mismos no causan polimerización del monómero de cianoacrilato, R³ es H o CH₃ y n es un número entero entre 1 y 4. Los ejemplos de grupos adecuados R³ y R⁴ son grupos R, grupos alcoxi, tales como metoxi, y grupos ariloxi, tales como fenoxi. Los grupos R³ y R⁴ pueden contener halógeno u otros sustituyentes, siendo un ejemplo trifluoropropilo. Sin embargo, los grupos no adecuados como grupos R⁴ y R⁵ son grupos básicos, tales como amino, amino sustituido y alquilamino.

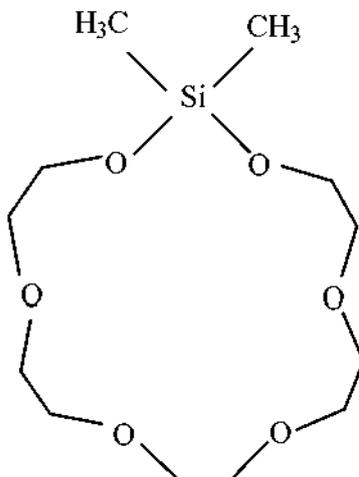
20 Los ejemplos específicos de compuestos de silicocorona útiles en las composiciones de la invención incluyen:



25 dimetilsila-11-corona-4;



dimetilsila-14-corona-5;

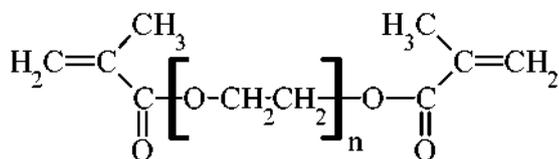


5 y dimetilsila-17-corona-6.
Véase por ejemplo el documento de patente de Estados Unidos n.º 4.906.317 (Liu).

En relación con la presente invención se pueden usar muchas ciclodextrinas. Por ejemplo, las que se describen y reivindicán en el documento de patente de Estados Unidos n.º 5.312.864 (Wenz), ya que los derivados del grupo hidroxilo de una α , β o γ -ciclodextrina, que son al menos parcialmente solubles en el cianoacrilato, podrían ser elecciones apropiadas para su uso en el presente documento como el primer componente acelerador.

Por ejemplo, los di(met)acrilatos de poli(etilenglicol) adecuados para su uso en el presente documento incluyen aquellos que tienen la siguiente estructura:

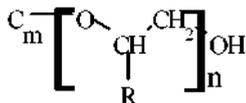
15



en la que n es mayor que 3, tal como en del intervalo de 3 a 12, con n siendo 9 como particularmente deseable. Los ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA, (en el que n es 4) PEG 400 DMA (en el que n es 9), PEG 600 DMA (en el que n es 14), y PEG 800 DMA (en el que n es 19), en el que el número (por ejemplo, 400) representa el peso molecular medio de la parte glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato, expresado como gramos/mol (es decir, 400 g/mol). Un PEG DMA particularmente deseable es el PEG 400 DMA.

Y de los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que se pueden usar), los apropiados se pueden elegir entre los que tienen la siguiente estructura:

25



en la que C_m puede ser una cadena de alquilo o alqueno lineal o ramificada, m es un número entero entre 1 a 30, tal como de 5 a 20, n es un número entero entre 2 y 30, tal como de 5 a 15, y R puede ser H o alquilo, tal como alquilo C_{1-6} .

30

Los ejemplos de materiales disponibles en el mercado con la estructura mencionada anteriormente incluyen los ofrecidos con el nombre comercial DEHYDOL de Henkel KGaA, Dusseldorf, Alemania, tal como DEHYDOL 100.

35

Cuando se usa, el acelerador incluido en las estructuras mencionadas anteriormente se debería incluir en las composiciones en una cantidad en el intervalo de un 0,01 % a un 10 % en peso, con el intervalo de un 0,1 % a un 0,5 % en peso siendo deseable, y siendo particularmente deseable un 0,4 % en peso de la composición total.

En las composiciones de cianoacrilato también se encuentra habitualmente un paquete de estabilizante. El paquete de estabilizante puede incluir uno o más estabilizantes de radicales libres y estabilizantes aniónicos, identidad y cantidad de cada uno de los cuales es bien conocida por los expertos habituales en la materia. Véanse por ejemplo los documentos de patente de Estados Unidos n.ºs 5.530.037 y 6.607.632.

En las composiciones de cianoacrilato endurecido por caucho de la invención se pueden incluir otros aditivos para transmitir propiedades físicas adicionales, tales como aumento de resistencia al choque, espesor (por ejemplo, metacrilato de polimetilo), tixotropía (por ejemplo sílice ahumada), color, y aumento de la resistencia a la degradación térmica [por ejemplo, compuestos de maleimida tales como N,N'-meta-fenilbismaleimida (véase el documento de patente de Estados Unidos n.º 3.988.299 (Malofsky)), ciertos compuestos mono, poli o hetero aromáticos caracterizados por al menos tres sustituciones en un anillo aromático de los mismos, siendo dos o más grupos de los mismos grupos atractores de electrones (documento de patente de Estados Unidos n.º 5.288.794 (Attarwala)), ciertos compuestos quinoides (documento de patente de Estados Unidos n.º 5.306.752 (Attarwala)), ciertos compuestos que contienen azufre, tales como un anhídrosulfito, un sulfóxido, un sulfito, un sulfonato, un metanosulfonato o un p-toluenosulfonato (documento de patente de Estados Unidos n.º 5.328.944 (Attarwala)), o ciertos compuestos que contienen azufre, tales como un sulfinato, un compuesto de sulfonato naftosulfona cíclico sustituido con al menos un grupo atractor de electrones fuerte al menos tan fuertemente al atractor de electrones como nitro (documento de patente de Estados Unidos n.º 5.424.343 (Attarwala)), y agentes de alquilación tales como cloruro de polivinil bencilo, cloruro de 4-nitrobencilo y combinaciones de los mismos, agentes de silitación y combinaciones de los mismos (documento de patente de Estados Unidos n.º 6.093.780 (Attarwala)). Por lo tanto, los aditivos de este tipo se pueden seleccionar entre ciertos materiales ácidos (tales como ácido cítrico), agentes de tixotropía o gelificantes, espesantes, colorantes, potenciadores de resistencia a la degradación térmica y combinaciones de los mismos. Véase por ejemplo la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 11/119,703 y los documentos de patente de Estados Unidos n.ºs 5.306.752, 5.424.344 y 6.835.789.

Estos otros aditivos se pueden usar en las composiciones de la invención de forma individual en una cantidad de aproximadamente un 0,05 % a un 20 %, tal como de un 1 % a un 15 %, de forma deseable de un 5 % a un 10 % en peso, dependiendo de la trayectoria en la identidad del aditivo. Por ejemplo, y de forma más específica, en las composiciones de la invención se puede usar ácido cítrico en una cantidad de 5 a 500 ppm, de forma deseable de 10 a 100 ppm.

Un paquete de aditivo particularmente deseable para su uso en las composiciones de cianoacrilato endurecido de la invención incluye la combinación de dos o más de ácido cítrico, anhídrido ftálico y éter corona, de forma deseable los tres. Véanse a continuación el Ejemplo 6, Tablas 12 y 13.

Como una guía general, para las composiciones de cianoacrilato curables por radiación que incluyen los componentes de endurecimiento de caucho que tienen (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y combinaciones de (a) y (b), que una vez que se forman los productos y/o dipolímeros de reacción entonces están sustancialmente libres de adyuvantes de procesamiento, tales como octadecil amina, ésteres de fosfato orgánico complejos, ácido esteárico y/o cera de éter de polietilenglicol y antioxidantes, tales como difenilamina sustituida, es deseable que incluyan un metaloceno, tal como ferroceno, en una cantidad dentro del intervalo de un 0,005 % a un 4 % o superior (de forma deseable dentro del intervalo de un 0,01 % a un 1,5 %) en peso de la composición total y un fotoiniciador, tal como "IRGACURE" 1700 o 819, o "DAROCUR" 1173, en una cantidad dentro del intervalo de un 0,125 % a un 10 % en peso de la composición, con un 2 % a un 4 % o superior en peso de la composición total siendo deseable. El componente de endurecimiento de caucho se debería usar en una cantidad en el intervalo de un 3 % a un 20 % en peso de la composición, con un 5 % a aproximadamente 15 % en peso de la composición total siendo deseable. El equilibrio de la composición está formado predominantemente por un componente de cianoacrilato, tal como 2-cianoacrilato de etilo. Por supuesto, la cantidad de todos los componentes juntos en la composición es igual a un 100 %.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para unir dos sustratos entre sí, método que incluye la aplicación, a al menos uno de los sustratos, una composición como se ha descrito anteriormente, y a partir de ese momento acoplar los sustratos entre sí durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que el adhesivo se adhiera. Para muchas aplicaciones con el sustrato debería llegar a fijarse con las composiciones de la invención en menos de 150 segundos, y dependiendo del sustrato, en tan poco tiempo como 30 segundos. Además, la composición de la invención debería desarrollar una resistencia al cizallamiento en dos estratos entre los que se ha aplicado, así como resistencia al impacto lateral y resistencia a la fractura.

En ese aspecto de la invención con respecto a composiciones de cianoacrilato endurecido curable por radiación, se usa una fuente de radiación que emite ondas electromagnéticas para realizar el curado que se puede seleccionar entre luz ultravioleta, luz visible, haz de electrones, rayos X, radiación de infrarrojos y combinaciones de los mismos. De forma deseable, la luz ultravioleta es la radiación de elección, con fuentes apropiadas que incluyen lámparas "H", "D", "V", "X", "M" y "A", lámparas de arco de mercurio, y lámparas de arco de xenón (tales como las disponibles en el mercado en Henkel Corporation, Rocky Hill, Connecticut, Fusion UV Curing Systems, Buffalo Grove, Illinois o Spectroline, Westbury, New York); radiación ultravioleta generada por microondas; energía solar y fuentes de luz

fluorescente. Cualquiera de estas fuentes de radiación electromagnética se puede usar junto con reflectores y/o filtros, con el fin de concentrar la radiación emitida sobre una parte específica de un sustrato sobre el que se ha distribuido una composición fotocurable y/o dentro de una región en particular del espectro electromagnético. De forma análoga, la radiación electromagnética se puede generar directamente de una manera estacionaria o de una manera intermitente para minimizar el grado de acumulación de calor. Aunque en ocasiones en el presente documento se hace referencia a que la radiación electromagnética usada para curar las composiciones fotocurables en productos de reacción deseados está en la región ultravioleta, eso no quiere decir que otra radiación dentro del espectro electromagnético no pueda ser también adecuada. Por ejemplo, en ciertas situaciones, la radiación en la región visible del espectro electromagnético también se puede usar de forma ventajosa, ya sea sola o en combinación con, por ejemplo, radiación en la región ultravioleta. Por supuesto, la radiación de microondas y de infrarrojos también se puede usar de forma ventajosa en condiciones apropiadas.

Para un curado completo pueden ser necesarias intensidades de radiación más elevadas o más bajas, exposiciones mayores o menores a la misma y duración de exposición y/o distancias mayores o menores de la fuente de radiación a la composición, dependiendo de la trayectoria de los componentes en particular de una composición elegida.

De forma más específica, con respecto a la intensidad de la radiación, la lámpara elegida debería tener una potencia que variara de al menos 100 vatios por pulgada (40 vatios por cm), con una clasificación de potencia de al menos 300 vatios por pulgada (120 vatios por cm) siendo particularmente deseable. Además, dado que la inclusión de un fotoiniciador en la composición puede desplazar la longitud de onda dentro del espectro de radiación electromagnética en la que se produce, puede ser deseable usar una fuente de radiación electromagnética cuyas variables (por ejemplo, longitud de onda, distancia) se puedan ajustar fácilmente.

Durante el proceso de curado por radiación, la composición de la invención se puede exponer a una fuente de radiación electromagnética que emita una cantidad de energía, medida en KJ/m^2 , determinada mediante parámetros que incluyen: el tamaño, tipo y geometría de la fuente; la duración de la exposición a la radiación electromagnética; la intensidad de la radiación (y esa parte de radiación emitida dentro de la región apropiada para realizar el curado); la absorbancia de radiación electromagnética mediante cualquier material interviniente, tal como sustratos; y la distancia a la que se encuentra la composición desde la fuente de radiación. Las personas con experiencia en la materia deberían observar rápidamente que el curado de la composición se puede optimizar eligiendo valores apropiados para estos parámetros a la vista de los componentes en particular de la composición.

Los sistemas de curados disponibles en el mercado, tales como la cámara de curado de ultravioleta "ZETA" 7200 o 7400 (Henkel Corporation, Rocky Hill, Connecticut), Sistemas de Curado de UV de Fusión F-300 B (Sistemas de Curado de UV de Fusión, Buffalo Grove, Illinois), Sistema de Curado de UV de Hanovia (Hanovia Corp., Newark, New Jersey), BlackLight Modelo B-100 (Spectrolite, Westbury, New York) y Sistema de Curado de UV Pulsada RC500 A (Xenon Corp., Woburn, Massachusetts), son muy adecuados para los fines que se describen en el presente documento. Además, en el presente documento se puede usar una cámara de UV Sunlighter con lámparas de vapor de mercurio de baja intensidad y una plataforma giratoria.

En otro aspecto más de la invención, se proporcionan productos de reacción de las composiciones descritas de este modo.

Además, en otro aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar las composiciones escritas de este modo. El método incluye proporcionar un componente de cianoacrilato, y combinar con el mismo un agente de endurecimiento de caucho.

En un aspecto más de la invención, se proporciona un método para transmitir una o más de las siguientes propiedades a las composiciones de cianoacrilato endurecido por caucho: aumento de la velocidad de adherencia, aumento de desarrollo de resistencia al cizallamiento que con el tiempo, y aumento de la resistencia a la fractura, método que incluye las etapas de proporcionar una composición de cianoacrilato, proporciona un agente de endurecimiento de caucho de (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo y combinaciones de los mismos, y que son sustancialmente libres de ácidos y/o antioxidantes de procesamiento, y mezclar entre sí las composiciones de cianoacrilato y los agentes de endurecimiento de caucho.

La presente invención también se refiere a los siguientes artículos:

Artículo 1 una composición adhesiva de cianoacrilato endurecido por caucho de acuerdo con la presente invención comprende además una cantidad estabilizante de un estabilizante ácido y un inhibidor de radicales libres.

Artículo 2 una composición adhesiva de cianoacrilato endurecido por caucho de acuerdo con la presente invención comprende además una carga, en la que la carga se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en negro de carbono, sílice y combinaciones de los mismos.

Artículo 3 una composición adhesiva de cianoacrilato endurecido por caucho de acuerdo con la presente invención comprende además aditivos resistentes a choques, en la que el aditivo resistente a choques es

preferentemente ácido cítrico.

Estos aspectos de la invención se ilustrarán adicionalmente con los ejemplos que siguen a continuación.

5 **Ejemplos**

Ejemplo 1

10 Se evaluó un número de muestras para sus velocidades de adherencia en una diversidad de sustratos y periodos de validez en condiciones de envejecimiento acelerado. Las muestras evaluadas incluían LOCTITE BLACK MAX 380, LOCTITE 4203, LOCTITE 4204, LOCTITE 4205, LOCTITE BLACK MAX 480, y las Muestras n.^{os} 1-9, en las que las primeras cinco muestras - marcadas como Muestras A-E, respectivamente, se proporcionan para fines comparativos.

15 Las Muestras n.^{os} 1-9 se prepararon mezclando entre sí los componentes indicados durante un período de tiempo suficiente para asegurar una homogeneidad sustancial de los componentes. Ordinariamente, debería ser suficiente con aproximadamente 30 minutos, dependiendo del puso en la cantidad de los componentes usados. Los componentes y cantidades de LOCTITE BLACK MAX 380 (Muestra A), LOCTITE 4203 (Muestra B), LOCTITE 4204 (Muestra C), LOCTITE 4205 (Muestra D), LOCTITE BLACK MAX 480 (Muestra E), y Muestras n.^{os} 1, 2 y 3 se proporcionan en las Tablas 1a y 1b; las Muestras n.^{os} 4-6 se proporcionan en la Tabla 1c; y las Muestras n.^{os} 7-9 se proporcionan en la Tabla 1d.

Tabla 1a

Componente		Muestra				
Tipo	Identidad	A	B	C	D	E
CA	Etil-2-CA	60-100	60-100	60-100	60-100	60-100
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC B-124	10	--	--	--	10
	VAMAC G	--	8	8	8	--
Acelerador	Tetrabutyl tetra(2-etoxi-2-oxoetoxi) calix (4) areno	--	0,5	0,5	0,5	
Estabilizante	MSA/SO ₂	0,012	0,005	0,005	0,005	--
	BF ₃	--	--	--	--	0,005
	HQ	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
Carga	Negro de Carbono	1-5	--	--	--	1-5
	Sílice	--	1	2	6	--

25 Las Muestras B-D también contienen anhídrido ftálico, sulfito de etileno y bismaleimida (a un nivel de un 1-5 por ciento en peso). Las Muestras A y E también contienen anhídrido ftálico.

Tabla 1b

Componente		Muestra n.º/Cant. (% en peso)		
Tipo	Identidad	1	2	3
CA	Etil-2-CA	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VCS 5500	10	--	--
	VAMAC G	--	10	--
	VAMAC B-124	--	--	10
Estabilizante	BF ₃	0,00075	0,00075	0,0045

30

Tabla 1c

Componente		Muestra n.º/Cant. (% en peso)		
Tipo	Identidad	4	5	6
CA	Etil-2-CA	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VCS 5500	8	--	--
	VAMAC B-124	--	--	10
Acelerador	Éter Corona	0,2	--	--
	Tetrabutyl tetra (2-etoxi-2-oxoetoxi) calix (4)areno	--	0,5	---
Estabilizante	BF ₃	0,0005	0,0005	0,0045
Polimetilmetacrilato		--	8,0	--
Otros Aditivos	Ácido Cítrico	0,0005	--	--
	Anhídrido Ftálico	--	--	0,5

Tabla 1d

Componente		Muestra n.º/Cant. (% en peso)		
Tipo	Identidad	7	8	9
CA	Etil-2-CA	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VCS 5500	8	8	8
Acelerador	Éter Corona	0.15	0.15	0,20
Estabilizante	BF ₃	0,0005	0,0006	--
Carga	Negro de Carbono	--	0.1	--
Otros Aditivos	Ácido Cítrico	0,0005	0,0005	0,0005
	Anhídrido Ftálico	--	--	0,5

- 5 Cada muestra se aplicó a los sustratos que se enumeran a continuación en las Tablas 2a-2d y se midieron las velocidades de adherencia, resistencias a la unión en términos de resistencia al pelado, cizallamiento (superpuesto y/o bloque), resistencia al impacto lateral y resistencia a la fractura, respectivamente. Para las Muestras A-E, los datos presentados se basan en la información publicada por Henkel Corporation en sus Fichas Técnicas.
- 10 Para poner en antecedentes, la velocidad de adherencia es el tiempo desde la unión de los dos sustratos (teniendo cada uno de ellos aproximadamente 1 pulgada (2,54 cm) de ancho y estando alineados con aproximadamente una superposición de 0,5 pulgadas (1,27 cm)) suficiente para soportar un peso de 3 kg.
- 15 La resistencia al cizallamiento superpuesto se midió usando sustratos de metal o plástico de 1" x 4" x 1/8" (2,54 cm x 10,16 cm x 20,32 cm), con una superposición de 0,5 pulgadas cuadradas (1,61 cm²) de los sustratos, y la muestra de cianoacrilato entre el sustrato superpuesto. Se permitió que la muestra de cianoacrilato curara a temperatura ambiente durante el intervalo de tiempo que se indica en las Tablas 2b-2d. La resistencia a la unión resultante se midió usando un instrumento Instron.
- 20 La resistencia al impacto lateral se midió usando sustratos de metal de 1" x 4" x 1/8" (2,54 cm x 10,16 cm x 20,32 cm), con una superposición de 1 pulgada cuadrada (3,22 cm²) de los sustratos, y la muestra de cianoacrilato entre el sustrato superpuesto. Se permitió que la muestra de cianoacrilato curara a temperatura ambiente durante el intervalo de tiempo que se indica en las Tablas 2b-2d. A continuación, el montaje se sometió a ensayo usando una adherencia de ensayo de impacto de péndulo para determinar de forma destructiva
- 25 la resistencia al impacto lateral.
- La resistencia a la fractura se midió de acuerdo con la norma ASTM 799 usando haces voladizos de doble ahusado ("DCB") contruidos a partir de materiales metálicos. Las muestras de cianoacrilato se aplicaron entre los DCB con un vuelco de 0 o 5 mil, y se curaron a temperatura ambiente durante 8 días. La resistencia a la fractura se midió
- 30 después de ese tiempo.

Tabla 2a

Propiedades	Sustrato	Muestra				
		A	B	C	D	E
Tiempos de Adherencia (s)	Aluminio	10-30	5-10	5-10	5-10	10-30
	Polycarbonato	30-90	-	-	-	30-90
	ABS	20-50	5-10	5-10	5-10	20-50
	PVC	50-100	-	-	-	50-100
	Acero Inoxidable	60-120	10-20	20-30	10-20	60-120

5 Como se ha indicado, los datos informados en la Tabla 2a están disponibles en las Fichas Técnicas publicadas por Henkel Corporation. Estos datos se recogieron en sustratos disponibles en el momento de la evaluación, que pueden no estar ya en uso en la actualidad debido a cambios en los materiales de sustrato o los procesos con los que se fabrican y/o preparan los sustratos para su venta. Por lo tanto, por lo general los datos en las Fichas Técnicas se proporcionan simplemente como una guía para el usuario final.

Tabla 2b

Propiedad Física		n.º de Muestra		
		1	2	3
Estabilidad a 82 °C Visc. a 25 °C	Días	27	28	9
	CPs	220	237	200
Tiempo de Adherencia (s)	Acero	140	> 300	> 300
	Al	30	45	50-60
	Pino	30	60	> 300
Impacto Lateral (RTC) (Julios)	Acero 24 h	10,0	3,5	8,0
	A124 h	8,0	1,0	6,0
Resistencia a la Fractura (J/cm ²)	0 mil	816	730	850
	5 mil	1823	1350	0

10

Tabla 2c

Propiedades Físicas (cada una en psi (Mpa))	Tiempo (Horas)	n.º de Muestra			
		4	5	6	7
Resistencia al Cizallamiento Superpuesto de Acero	1	251 (2)	131 (1)	34,7 (0,2)	269 (2)
	2	787 (5)	715 (5)	407 (3)	1073 (7)
	4	1795 (12)	1207 (8)	1541 (11)	1699 (12)
	6	1867 (13)	1225 (8)	1493 (10)	1798 (12)
	24	2171 (15)	1769 (12)	2116 (15)	2112 (15)
	72	2283 (16)	1975 (14)	2345 (16)	--

ES 2 601 781 T3

Propiedades Físicas (cada una en psi (Mpa))	Tiempo (Horas)	n.º de Muestra			
		4	5	6	7
Resistencia al Cizallamiento Superpuesto de Aluminio	0,5	524 (4)	359 (2)	61 (0,4)	425 (3)
	1	932 (6)	373 (3)	477 (3)	842 (6)
	2	1217 (8)	441,1 (3)	964 (7)	1085 (7)
	4	1533 (11)	498 (2)	1337 (9)	1430 (10)
	24	2062 (14)	444 (3)	1450 (10)	1918 (13)
	72	1911 (13)	715 (5)	2008 (14)	--
Resistencia al Cizallamiento de Bloque de PVC	0,5	138 (1)	475 (3)	0 (0)	90 (1)
	1	523 (4)	755 (5)	15 (0,1)	377 (3)
	2	443 (3)	765 (5)	81 (1)	389 (3)
	4	535 (4)	784 (5)	128 (1)	556 (4)
	24	788 (5)	804 (6)	339 (2)	786 (5)
Resistencia al Cizallamiento Superpuesto de G-10*	0,5	977 (7)	1001 (7)	31 (0,2)	--
	1	1617 (11)	1218 (8)	13 (0,09)	--
	2	2049 (14)	1945 (2)	41 (0,3)	--
	4	2088 (14)	2245 (15)	336 (2)	--
	24	2364 (16)	2427 (17)	923 (6)	--
	72	2619 (18)	2434 (17)	1310 (9)	--
* G-10 = Placa de circuito electrónico de epoxi (material compuesto)					

Se puede hacer referencia a las FIGs. 1-3 para una representación gráfica de la resistencia al cizallamiento superpuesto en aluminio (FIG. 1) y en acero (FIG. 2), y resistencia al cizallamiento en todo el bloque en PVC (FIG. 3).

Tabla 2d

Propiedades Físicas		n.º de Muestra		
		7	8	9
Estabilidad a 82 °C Visc. a 25 °C	Tiempo (Días)	18	14	14
	CP	114	115	130
Cizallamiento Superpuesto ((psi) (MPa))	RTC a 24 h de Al-PVC	795* (5)	799* (6)	791* (5)
	RTC a 24 h de Al-Al	2112 (15)	2189 (15)	2307 (16)
Tiempo de Adherencia (s)	Acero	40	55	35
	Al	4	5	5
	Pino	93	105	95
	G-10	132	165	115
Cizallamiento Superpuesto ((psi) (MPa))Acero [Limpiado con Chorro de Arena]	RTC a 48 h	2789 (19)	2648 (18)	2897 (20)
	RTC a 24 h, 24 h a 120 °C, bajada a Ta	3305 (23)	3264 (23)	3697 (25)
	RTC a 24 h, 48 h a 120 °C, bajada a Ta	2808 (19)	3029 (21)	3551 (24)
Pelado de 180° ((lbf/in) (N/cm))	RTC a 48 h	19,0 (33,2)	24,4 (42,7)	26,0 (45,5)
* Fallo del sustrato de PVC				

Ejemplo 2

- 5 En este ejemplo, tres cauchos de la marca VAMAC, VMX 1012, VCS 5500 y VCS 5520, se disolvieron en monómero de cianoacrilato de etilo para formular composiciones de cianoacrilato. La diferencia en los componentes entre estos dos cauchos de la marca VAMAC a partir de otros disponibles en el mercado (es decir, VAMAC G y VAMAC B-124) se muestra a continuación en la Tabla 3. Al igual que VAMAC VCS 5500, VMX 1012 y VCS 5520 están sustancialmente libres de adyuvantes de procesamiento tales como los agentes de liberación octadecil amina, ésteres de fosfato orgánicos complejos y/o ácido esteárico, y antioxidantes, tales como difenilamina sustituida.
- 10 A diferencia de VAMAC 5500, VMX 1012 está libre de sitios de curado con ácido, y se cree que VCS 5520 contiene aproximadamente la mitad de la cantidad de sitios de curado con ácido totales encontrados en VAMAC G y B-124.

Tabla 3

Ingredientes usados para preparar caucho VAMAC	VMX 1012	VCS 5520	VCS 5500	VAMAC G	VAMAC B-124
Etileno	x	x	X	x	x
Acrilato de metilo	x	x	X	x	x
Monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico	--	x, 2 % en peso	x, 4 % en peso	x, 4 % en peso	x, 4 % en peso
Adyuvante liberación interna (Carbowax/Nargard/Polygard)	--	--	--	x	x
Negro de Carbono	--	--	--	--	x, 2 % en peso

- 15 Para fines comparativos, cada uno de los cauchos de la marca VAMAC identificados en la Tabla 3 se mezclaron con monómero de cianoacrilato de etilo en presencia de BF₃ como el estabilizante, como se muestra en la Tabla 4 para formar las Muestras n.ºs 10-11.

Tabla 4

Componentes		n.º de Muestra	
Tipo	Identidad	10	11
Cianoacrilato	Etil-2-CA	Equilibrio	Equilibrio
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VMX 1012	10	--
	VAMAC VCS 5520	--	10
Estabilizante	BF ₃	0,00075	0,00075

5 A continuación, haciendo referencia a la Tabla 5, la estabilidad de las composiciones formadas de este modo se determinó después de acelerar el envejecimiento en tubos de aluminio a una temperatura de 82 °C. Usando VMX 1012 y VCS 5520, se determinó que las composiciones de cianoacrilato preparadas con los mismos eran estables en su conservación durante 15 y 20 días, respectivamente. Las Muestras n.ºs 1 y 2 (véanse las Tablas 1a y 1b) que contenían VAMAC VCS 5500 y G, respectivamente, presentaban estabilidad de 27 y 28 días, respectivamente. Además, para las Muestras n.ºs 10 y 11 (preparadas con VAMAC VMX 1012 y VCS 5520, respectivamente) se observó un tiempo de adherencia más rápido en los sustratos, tales como aluminio, en comparación con las Muestras n.ºs 1 y 2 (preparadas con VAMAC G y B-124, respectivamente).

Tabla 5

Propiedades	n.º de Muestra	
	10	11
Estabilidad a 82 °C (días)	15	20
Visc. a 25 °C (cPs)	171	183
Tiempo de adherencia (s) -- Aluminio	10	10
Tiempo de adherencia (s) - Acero Dulce	180	160

Ejemplo 3

15 En este ejemplo, dos cauchos de la marca VAMAC, VMX 1012 y VCS 5520, se disolvieron en monómero de cianoacrilato de etilo para formular composiciones de cianoacrilato para una comparación con LOCTITE PRISM 480 (Muestra E) como un control. La Tabla 6 que sigue a continuación muestran los componentes de la formulación de cada muestra.

20

Tabla 6

Componente		n.º de Muestra		
Tipo	Identidad	12	13	14
Cianoacrilato	Etil-2-CA	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VMX 1012	8	----	--
	VAMAC VCS 5520	--	8	8
Estabilizante	BF ₃	0,001	0,0002	0,0001
Acelerador	Éter corona	0,2	--	0,2
Otros aditivos	Ácido cítrico	0,005	0,005	0,005
	Anhídrido ftálico	0,5	0,5	0,5

25 Haciendo referencia a la Tabla 7, la estabilidad de las composiciones de cianoacrilato formadas de este modo se terminó de nuevo después de acelerar el envejecimiento en tubos de aluminio a una temperatura de 82 °C. Usando VAMAC VMX 1012 y VCS 5520, se determinó que las composiciones de cianoacrilato preparadas con los mismos eran estables en su conservación durante al menos 10 días en las condiciones de ensayo, que es una mejora con respecto al control. Además, para las Muestras n.ºs 12 y 14 (preparadas con VAMAC VMX 1012 y VCS 5520, respectivamente) se observó un tiempo de adherencia más rápido en los sustratos, tales como acero dulce,

aluminio, G-10 y pino, en comparación con el control. Y después de un periodo de curado de 72 horas, la resistencia al cizallamiento de bloque de cada una de las Muestras n.ºs 12-14 era superior al del control en los sustratos, tales como PVC, G-10 y fenólicos.

5

Tabla 7

Propiedades	n.º de Muestra			
	12	13	14	E
Estabilidad a 82 °C (días)	10	18	16	9
Tiempo de adherencia (s)				
Acero Dulce	60	--	60	100-110
Aluminio	5	--	5	25
G-10	45	--	90	> 300
Pino	84	--	90	> 300
Resistencia de bloque ((psi) (MPa)), 24 horas de curado				
PVC	689 (5)	398 (3)	508 (4)	182 (1)
G-10	1810 (12)	2026 (14)	1366 (9)	1620 (11)
Fenólico	588 (4)	368 (3)	571 (4)	170 (1)
Polycarbonato	541 (4)	488 (3)	488 (3)	139 (1)
Resistencia de bloque ((psi) (MPa)), 72 horas de curado				
PVC	663 (4)	768 (5)	727 (5)	353 (2)
G-10	2315 (16)	2275 (16)	2282 (16)	2168 (15)
Fenólico	854 (6)	719 (5)	718 (5)	517 (4)

Ejemplo 4

10 En este ejemplo, dos cauchos de la marca VAMAC, VAMAC VMX 1012 y VCS 5520, se disolvieron en monómero de cianoacrilato de etilo para formular composiciones de cianoacrilato para una comparación con respecto a LOCTITE PRISM 480 y LOCTITE FLASHCURE 4305, como controles. La Tabla 8 que sigue a continuación muestra los componentes de la formulación de cada muestra.

15 Fotoiniciadores -- IRGACURE 819 y DAROCUR 1173 de Ciba Specialty Chemicals, así como LUCIRIN TPO-L de BASF y un componente de metaloceno -- ferroceno (a un nivel de 100 ppm) -- se usaron en las composiciones en este ejemplo, y BF₃ se usó como un estabilizante. Los cauchos de VAMAC junto con otros ingredientes (véase a continuación en la Tabla 8) se mezclaron con cianoacrilato de etilo durante aproximadamente 30 minutos para formar una composición sustancialmente homogénea.

20

Tabla 8

Componente		n.º de Muestra/Cant. (% en peso)				
Tipo	Identidad	15	16	17	18	19
Monómero	Etil-2-CA	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VCS 5500	9,8	9,8	--	--	--

Componente		n.º de Muestra/Cant. (% en peso)				
Tipo	Identidad	15	16	17	18	19
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VMX 1012	--	--	5	8	9,8
Estabilizante	BF ₃	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004
Fotoiniciador	IRGACURE 819	--	--	0,5	0,5	0,5
	LUCIRIN TPO-L	0,5	--	--	--	--
	DAROCUR 1173	--	2	--	--	--
Metaloceno	Ferroceno	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Haciendo referencia a la Tabla 9, se obtuvo una buena estabilidad durante su periodo de validez con las Muestras n.ºs 15-19 preparadas con los cauchos de VAMAC, VAMAC VCS 5500 y VAMAC VMX 1012. Estas muestras presentan estabilidad de conservación cuando se mide con estudios de envejecimiento acelerado.

- 5 Una gota de cada muestra se distribuyó en un portaobjetos de vidrio, y a continuación se excusó a luz UV (30 mW/cm² a 365 nm). Se observó que se formaba una superficie sin adherencia en 5 y 3 segundos para las Muestras n.ºs 17 y 18, respectivamente.
- 10 Se evaluó la resistencia al cizallamiento superpuesto en acero limpiado con chorro de arena para cada muestra preparada a partir del caucho de VAMAC, VAMAC VCS 5500 y VAMAC VMX 1012 (a los que se permitió que curaran durante 48 horas a temperatura ambiente) y se encontró que estaba en el intervalo de aproximadamente 14-24 MPa, dependiendo de las composiciones especificadas. Además, la resistencia al cizallamiento de bloque en sustratos de policarbonato después de un periodo de exposición a UV de 10 segundos también se presenta en la
- 15 Tabla 9 para las Muestras n.ºs 17 y 18. Los datos en la Tabla 9 ilustran que se puede obtener una buena resistencia de unión usando las formulaciones preparadas con cauchos de VAMAC.

Tabla 9

Propiedades Físicas	Muestras n.ºs				
	15	16	17	18	19
Estabilidad a 82 °C (días)	9	8	8	7	9
Viscosidad a 25 °C (cP)	--	--	26	109	171
Sin adherencia (s)	--	--	5	3	--
Cizallamiento superpuesto ((psi) (MPa)), acero limpiado con chorro de arena,	3474 (24)	3109 (21)	2259 (16)	2135 (15)	--
Resistencia del bloque de PC ((psi) (MPa)), 10 s de curado con UV a 30 mw/cm ² de 365 nm, sometido a ensayo en 2 minutos	--	--	1269 (9)	1798 (12)	--
Resistencia del bloque de PC ((psi) (MPa)), 10 s de curado con UV a 30 mw/cm ² de 365 nm, sometido a ensayo después de 24 hrs de Curado a TA	--	--	--	3675 (25)	--

20 Ejemplo 5

En este ejemplo, la resistencia a la fractura se evaluó para una composición de cianoacrilato curable por radiación endurecida de acuerdo con la presente invención.

- 25 La referencia a la Tabla 10 nuestra identidad y cantidades de los componentes usados en el n.º de Muestra 20.

Tabla 10

Componente		n.º de Muestra/Cant. (% en peso)
Tipo	Identidad	20
Cianoacrilato	Etil-2-CA	Equilibrio

ES 2 601 781 T3

Componente		n.º de Muestra/Cant. (% en peso)
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VCS 5500	9,8
Estabilizante	BF ₃	0,003
Fotoiniciador	IRGACURE 819	0,5
Metaloceno	Ferroceno	0,01

Una evaluación del n.º de Muestra 20 se realizó de acuerdo con la norma ASTM D5045 (sustancia que se incorpora por la presente en el presente documento por referencia) usando geometría de muestra de ensayo de flexión en tres puntos. El molde usado para preparar la muestra para evaluación se construye con vidrio, con una película de teflón colocada entre los mismos. El molde de vidrio es transmisor a la radiación UV para permitir el curado de la muestra por exposición a tal radiación. El teflón permite retirar la película formada después de exposición de una manera de autoporte. Por lo tanto, el molde con la muestra dentro del mismo se expuso a la radiación UV a una intensidad de 30 mW/cm² a 365 nm durante aproximadamente 1-2 minutos por cada lado. La Tabla 11 que sigue a continuación presenta los valores de G_q (tasa de liberación de energía tensión crítica) y K_q (resistencia a la fractura de tensión plana) obtenidos a partir de esa evaluación.

Tabla 11

Resultados de Flexión en Tres Puntos		n.º de Muestra
		20
G _q	J/cm ²	2873,1
K _q	MPa·m ^{1/2}	1,25

Ejemplo 6

En este ejemplo, las Muestras n.ºs 21-27 se prepararon con VAMAC VCS 5500 como el componente de endurecimiento por caucho, junto con diversos aditivos, como se muestra a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12

Componente		Muestra n.º/Cant. (% en peso)						
Tipo	Identidad	21	22	23	24	25	26	27
CA	Etil-2-CA	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio
Agente de Endurecimiento de Caucho	VAMAC VCS 5500	8	8	8	8	8	8	8
Estabilizante	BF ₃	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Acelerador	Éter Corona	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,20
Otros Aditivos	Ácido Cítrico	0,0005	0,0008	-	0,0005	0,0008	-	0,0005
	Anhídrido Ftálico	-	-	0,5	-	-	0,5	0,5

La Tabla 13 que sigue a continuación muestran los resultados de ciertas evaluaciones realizadas en las Muestras n.ºs 21-27. Por ejemplo, los datos de impacto lateral y de cizallamiento superpuesto están registrados en la tabla. Los datos de cizallamiento superpuesto para el n.º de Muestra 27 se obtuvo a partir de una muestra con 2 ppm de BF₃, en lugar de 5 ppm al igual que se usó para los datos de impacto lateral.

Tabla 13

Propiedades Físicas		Muestra n.º/Cant. (% en peso)						
		21	22	23	24	25	26	27
Impacto Lateral, RTC (Aluminio) (Julios)	24 horas	7,2	5,2	1,9	7,8	6,9	1,7	7,9
	2 semana	6,6	5,2	1,6	7,5	4,6	1,9	9,7
	4 semana	5,9	4,7	1,9	6,4	4,4	1,5	9,6
	8 semana	4,7	3,7	1,6	5,7	3,3	1,5	8,0
Cizallamiento superpuesto, RTC a 24 h, calentamiento envejeciendo a 121 °C y Bajada a TA [Acero, limpiado con chorro de arena] ((psi) (MPa))	24 horas	4307 (30)	3687 (25)	--	3113 (21)	3260 (22)	--	3805 (26)
	2 semana	2429	1681 (12)	--	2511 (17)	2389 (16)	--	2736 (19)
	4 semana	798 (6)	1375 (9)	--	1883 (13)	2006 (14)	--	2559 (18)
	8 semana	0 (0)	430 (3)	--	310 (2)	810 (6)	--	2003 (14)

5 15. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un potenciador de la resistencia a la degradación térmica seleccionado del grupo que consiste en compuestos de maleimida, compuestos mono, poli o hetero aromáticos caracterizados por al menos tres sustituciones en un anillo aromático de los mismos, siendo dos o más grupos de los mismos grupos atractores de electrones, compuestos quinoides, compuestos que contienen azufre, compuestos de sulfonato naftosulfona cíclicos sustituidos con al menos un grupo atractor de electrones fuerte al menos tan fuertemente atractor de electrones como nitro, agentes de alquilación, agentes de sililación y combinaciones de los mismos.

10 16. La composición de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el potenciador de la resistencia a la degradación térmica se selecciona del grupo que consiste en N,N'-meta-fenilenbismaleimida, un anhidrosulfito, un sulfóxido, un sulfito, un sulfonato, un metanosulfonato, un p-toluenosulfonato, cloruro de polivinil bencilo, cloruro de 4-nitrobencilo y combinaciones de los mismos.

15 17. Productos de reacción de la composición adhesiva de cianoacrilato endurecido por caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

18. Un método para unir dos sustratos entre sí, que comprende las etapas de:

20 aplicar una composición adhesiva que contiene cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, a al menos uno de los sustratos, y
acoplar los sustratos entre sí durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que el adhesivo se adhiera.

25 19. Un método para preparar una composición que contiene cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

proporcionar un componente de cianoacrilato, y
combinar con el mismo un agente de endurecimiento de caucho que consiste en (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado con ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, y combinaciones de (a) y (b), y que está exento de agentes de liberación octadecil amina, ésteres de fosfato orgánicos complejos; difenilamina sustituida con antioxidantes; ácido esteárico y/o cera de éter de polietilenglicol.

30

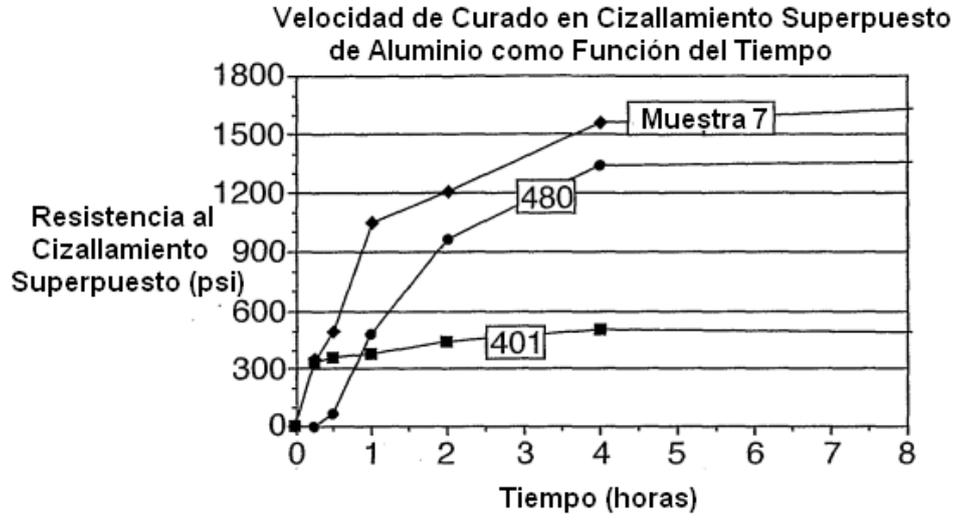


FIG. 1

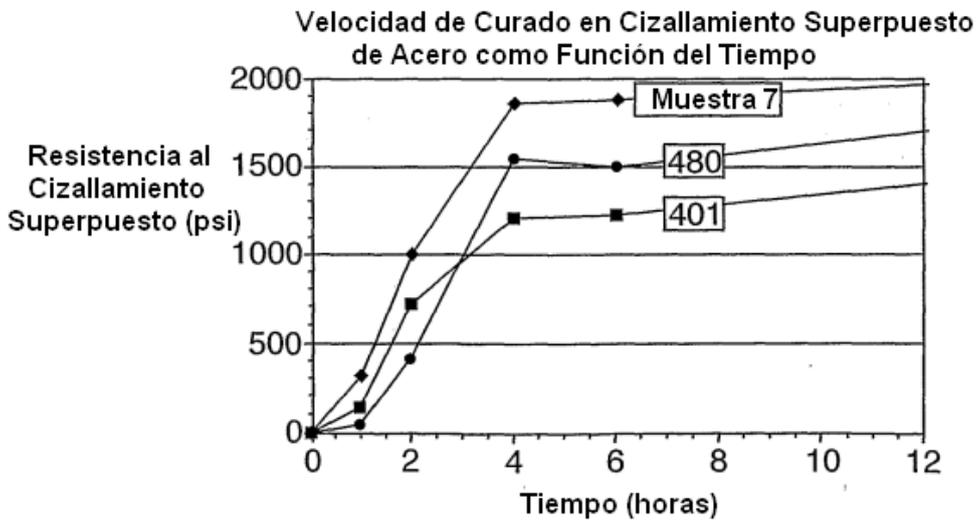


FIG. 2

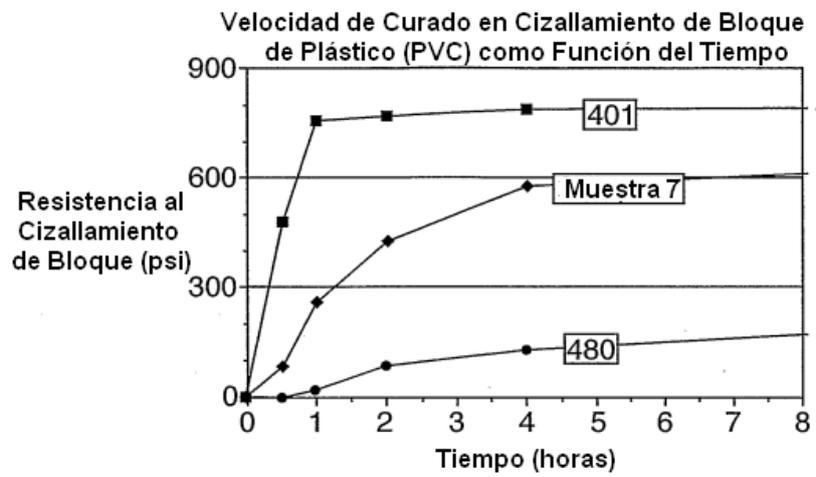


FIG. 3