(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 633 957**

(51) Int. CI.:

C08K 3/34 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
C08F 22/32 (2006.01)
C04B 28/18 (2006.01)
C08F 222/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2014 PCT/IB2014/065530**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059644**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2014 E 14806722 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 3071638**

(54) Título: **Composición de cianoacrilato**

(30) Prioridad:

24.10.2013 ES 201331566

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2017

(73) Titular/es:

AFINITICA TECHNOLOGIES, S. L. (100.0%)
Edifici Eureka, Campus UAB
08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Barcelona, ES

(72) Inventor/es:

MCARDLE, CIARAN;
PEJOAN JIMÉNEZ, ARNAU;
LÓPEZ MAESO, JUAN ANDRÉS y
GHERARDI, STEFANO

(74) Agente/Representante:

GALLEGO JIMÉNEZ, José Fernando

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

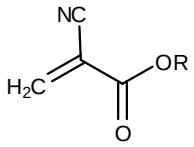
COMPOSICIÓN DE CIANOACRILATO

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a una composición adhesiva de cianoacrilato que incluye un iniciador heterogéneo del curado y que resulta apropiada para su empleo para rellenar depresiones, grietas o huecos en un sustrato o entre dos sustratos a unir.

Estado de la técnica anterior

El cianoacrilato es el nombre genérico para una familia de adhesivos resistentes de acción rápida basados en ésteres del ácido 2-cianoacrílico. La estructura del monómero es la siguiente:



en donde R generalmente es un grupo alquilo como, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, u octilo.

Dichos compuestos son bien conocidos desde hace tiempo, tal como se describe en, por ejemplo, S. Ebnesajjad Ed., *Adhesives Technology Handbook*, William Andrew, Norwich, 2008.

El cianoacrilato es un adhesivo reactivo cuyo curado tiene lugar mediante un mecanismo de poliadición al abrirse el doble enlace del monómero. Se trata de una reacción en cadena y tiene una velocidad de reacción elevada, a diferencia de las policondesaciones, que son reacciones lentas. El mecanismo de la poliadición para cianoacrilatos es de naturaleza iónica, y es especialmente rápido, transcurriendo más rápido que otras reacciones de poliadición basadas en mecanismos radicalarios. Por ello, en el caso de los adhesivos de cianoacrilato el lapso de tiempo que transcurre entre la aplicación y la resistencia a la manipulación es muy corto en comparación con el de adhesivos de tipo epoxi o poliuretano, por ejemplo, que polimerizan mediante reacciones de policondensación.

En muchas aplicaciones industriales y domésticas se emplea en forma monocomponente, que polimeriza rápidamente cuando se encuentra en forma de película fina entre dos sustratos, en presencia aniones o especies nucleófilas como, por ejemplo, los iones hidróxido del agua, grupos hidroxilo en la superficie de los

sustratos, óxidos básicos. La rapidez con que se forma la unión y la comodidad de su uso han contribuido a su popularidad.

En otras aplicaciones más técnicas se emplea en forma de dos componentes: uno de ellos contiene el cianoacrilato, y el otro contiene el iniciador o agente de curado.

Algunas de las limitaciones de los cianoacrilatos son, por ejemplo, la baja capacidad de relleno de huecos existentes entre los sustratos a unir. Este aspecto ha reducido sensiblemente el campo de aplicación de dichos adhesivos.

En el estado de la técnica se han descrito diferentes aproximaciones para abordar dicho problema, sin que resulten completamente satisfactorias. Por un lado se han descrito soluciones técnicas que consisten en combinar en el lugar de la aplicación la composición de cianoacrilato y una carga particulada para rellenar el hueco.

Así, en la patente norteamericana US4526636 se describe un método laborioso para la reparación de grietas formadas en elementos laminados de plástico, por ejemplo, que comprende las etapas de: recubrir de los bordes de la grieta con un adhesivo de cianoacrilato líquido; inmediatamente después y antes de que el recubrimiento esté seco, llenar la grieta con un material particulado; empapar dicho material con el adhesivo de cianoacrilato líquido, y dejar curar el adhesivo.

Un procedimiento análogo se describe en la solicitud de patente internacional WO-A-2007/072466. Según dicho documento primero se aplica el material de relleno en el espacio para rellenar, al menos para rellenarlo parcialmente, y después se aplica el cianoacrilato sobre dicho material y se deja curar a temperatura ambiente.

También en la patente española ES556348 se describe una composición apropiada para obturar perforaciones y roturas en materiales diversos. De acuerdo con el procedimiento descrito, se aplica una capa de adhesivo de cianoacrilato sobre la rotura o abertura a hermetizar, y se esparce sobre dicha capa de adhesivo una capa de un sólido pulverizado que contiene grupos hidroxilo y/o carboxilato.

Otra aproximación, que se encuentra en el estado de la técnica, consiste en incorporar una carga o relleno a la composición de cianoacrilato.

Así, en la solicitud de patente británica GB-A-2386121 se describe un cemento adhesivo que comprende un cianoacrilato y un ionómero de vidrio aluminio-silicatado tratado con un inhibidor de polimerización ácido para su aplicación en restauraciones dentales.

En la solicitud de patente norteamericana US-A-2006/0241226 se ha descrito un adhesivo que comprende al menos el 50% de un cianoacrilato y entre el 5% y el 15% de un polímero halogenado, por ejemplo PVC, con un valor de K de Fikentscher de al menos 46. Este valor K está relacionado con la viscosidad intrínseca del polímero.

Según dicho documento, la incorporación de del polímero halogenado contribuye a potenciar significativamente las propiedades de relleno del cianoacrilato.

En la patente norteamericana US8287687 se describe un sistema para producir un *composite* a partir de una composición de cianoacrilato y una micropulpa orgánica de poliparafenilenterftalamida en una matriz curable de (met)acrilato.

En la solicitud de patente internacional WO-A-2008/112087 se describe una composición adhesiva de cianoacrilato que comprende plaquetas de grafito como carga.

En la solicitud de patente alemana DE-A-2128939 se describe un cemento adhesivo de cianoacrilato que comprende fluoruro sódico finamente dividido y alúmina, que resulta apropiado para la restauración de dientes.

En la solicitud de patente internacional WO-A-2004/061030 se describe una composición adhesiva que comprende cianoacrilato, un agente endurecedor que comprende poli(cloruro de vinilideno-acrilonitrilo) en combinación con sílice.

A pesar de las múltiples contribuciones descritas en el estado de la técnica, ninguna de ellas proporciona una solución satisfactoria a la problemática de rellenar depresiones, grietas, agujeros mediante el empleo de cianoacrilatos.

Así pues, persiste la necesidad de disponer de una composición adhesiva curable que permita un curado rápido en volumen, se pueda aplicar en cualquier dirección, no presente una contracción significativa, y sea de fácil aplicación.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es una composición de cianoacrilato.

También forma parte del objeto de la invención un adhesivo que comprende dicha composición de cianoacrilato.

Forma también parte del objeto de la invención una jeringa que comprende dicha composición de cianoacrilato.

Forma parte también del objeto de la invención un procedimiento de reparación.

También forma parte del objeto de la invención el uso del silicato cálcico hidratado hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas, como agente de curado.

Forma parte del objeto de la invención el uso de la composición de cianoacrilato.

Breve descripción de las figuras

Figura 1

En la Figura 1 se muestra una fotografía obtenida mediante el microscópico electrónico de barrido del silicato cálcico hidratado (Promaxon® D) que se puede encontrar en la página web www.lapinusfibres.com. En dicha fotografía se puede observar la forma sustancialmente esférica de las partículas de dicho silicato, así como la microporosidad que las caracteriza.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es una composición de cianoacrilato que comprende:

1) un componente A que comprende un cianoacrilato, y
2) un componente B que comprende un silicato cálcico hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas.

Los autores de la presente invención han desarrollado una composición adhesiva de cianoacrilato que permite la preparación de un adhesivo que tiene un tiempo de utilización apropiado tanto para aplicaciones domésticas como industriales, presenta un curado rápido en volumen, se puede aplicar en cualquier dirección, no presenta una contracción significativa, y resulta de fácil aplicación. Además, las composiciones desarrolladas generan una unión de alta resistencia a la tracción en una gran variedad de sustratos, incluso si los sustratos se encuentran separados por una brecha de 2 mm o más. Cuando dicha composición es curada en un volumen para rellenar huecos, el material curado es físicamente resistente y puede ser lijado con papel de vidrio para obtener un acabado liso.

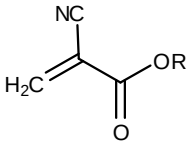
En la presente descripción así como en las reivindicaciones, las formas singular “un”, “una” y “el” o “la” incluyen la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En esta descripción, los porcentajes (%) se expresan en peso/peso a no ser que se indique lo contrario.

Componente A

El componente A de la composición de la invención comprende un cianoacrilato.

En el contexto de la invención el término cianoacrilato comprende monómeros de cianoacrilato que pueden ser representados por la formula general (I):



(I)

en donde R se selecciona de entre el grupo formado por grupos alquilo C_1-C_{16}, C_2-C_{16} alcoxialquilo, C_3-C_{16} cicloalquilo, C_2-C_{16} alquenilo, C_7-C_{16} aralquilo, C_6-C_{16} arilo, C_3-C_{16} alilo, y C_1-C_{16} haloalquilo. Preferiblemente R es metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-octilo, 2-etilhexilo, alilo, β-metoxietilo, o combinaciones de los mismos; más preferiblemente R es etilo, C_2-C_{16} alcoxialquilo, 2-etilhexilo, o combinaciones de los mismos; y aún más preferiblemente es etilo.

Dichos monómeros se pueden preparar mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia como, por ejemplo, el procedimiento descrito en la patente US2467927. Algunos de ellos, como el cianoacrilato de etilo y de 2-etilhexilo se encuentran disponibles comercialmente a través de, por ejemplo, la compañía Henkel Ireland.

En el componente A de la composición de la invención, el contenido de cianoacrilato generalmente está comprendido entre el 50% en peso y el 99% en peso, preferiblemente entre el 60% y el 98%, y más preferiblemente entre el 85% y el 90%.

Preferiblemente el componente A comprende un agente estabilizante que se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizantes radicalarios, agentes estabilizantes ácidos, y mezclas de los mismos.

Los agentes estabilizantes radicalarios son inhibidores de la polimerización radicalaria, y se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por 4-metoxifenol, hidroquinona, hidroquinona monometil éter, éter butílico del hidroxitolueno, éter butílico del hidroxianisol, y mezclas de los mismos.

En el componente A de la composición de la invención, el contenido del agente estabilizante radicalario está generalmente comprendido entre el 0,001% en peso y el 0,2% en peso, preferiblemente entre el 0,01% y el 0,1%, y más preferiblemente entre el 0,02% y el 0,06%.

Los agentes estabilizantes ácidos son inhibidores de la polimerización aniónica, y se seleccionan de entre el grupo formado por ácidos de Bronsted, ácidos de Lewis, y sus mezclas. Los agentes estabilizantes ácidos se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por ácido metanosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido fluorhídrico, trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, trióxido de azufre, cloruro de estaño (IV), cloruro de hierro (III), ácido cítrico, y mezclas de los mismos, más preferiblemente de entre ácido metanosulfónico, ácido fluorhídrico,

trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, y mezclas de los mismos.

En el componente A de la composición de la invención, el contenido del agente estabilizante ácido está generalmente comprendido entre el 0,0003% en peso y el 0,1% en peso, preferiblemente entre el 0,001% y el 0,05%, y más preferiblemente entre el 0,0015% y el 0,02%.

Generalmente la composición incluye un agente estabilizante ácido en fase gaseosa, como el dióxido de azufre o el trifluoruro de boro, ya mencionados. La presencia del mismo en el espacio vacío de los envases evita la polimerización del cianoacrilato

En una realización especialmente preferida del componente A, el agente estabilizante es una combinación de ácido metanosulfónico, dióxido de azufre, y 4-metoxifenol, siendo más preferida la combinación de entre el 0,014% y el 0,018%, más preferiblemente el 0,016% en peso de ácido metanosulfónico, entre el 0,0005% y el 0,0015%, más preferiblemente el 0,001% en peso de dióxido de azufre, y entre el 0,02% y el 0,06%, más preferiblemente el 0,04% en peso de 4-metoxifenol.

El componente A también puede contener espesantes, agentes tixotrópicos, acelerantes, antioxidantes, pigmentos, colorantes, ácidos o anhídridos carboxílicos aromáticos, o un ácido acrílico α-substituido, opcionalmente en forma de anhídrido.

En una realización preferida el componente A comprende además un espesante, y un agente tixotrópico.

En otra realización preferida el componente A comprende además un espesante, un agente tixotrópico, un acelerante, y un antioxidante.

En una realización particularmente preferida el componente A comprende cianoacrilato, un agente estabilizante radicalario, un agente estabilizante ácido, un espesante, un agente tixotrópico, un acelerante, y un antioxidante, que opcionalmente comprende también un ácido o un anhídrido carboxílico aromático o un ácido acrílico α-substituido, opcionalmente en forma de anhídrido.

Un espesante apropiado para el componente A puede ser, por ejemplo, polimetilmetacrilato (por ejemplo, Degacryl® M 449, Evonik), copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico (por ejemplo Levamelt® 900, Lanxess), copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo (por ejemplo, Vinnol® H 40-60, Wacker), copolímeros de etileno, acetato de vinilo, y ésteres o ésteres parciales del ácido maleico (por ejemplo, Vamac® G, DuPont), y mezclas de los mismos.

Habitualmente el contenido de espesante en el componente A se encuentra comprendido entre el 2% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 4% y el 8%, y más preferiblemente entre el 5,5% y el 7,5%.

Un agente tixotrópico apropiado para el componente A puede ser la sílice hidrofobada (por ejemplo, Aerosil® R202, Evonik). Habitualmente el contenido de agente tixotrópico en el componente A se encuentra comprendido entre el 2% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 4% y el 8%, y más preferiblemente entre el 5,5% y el 7,5%.

Un acelerante apropiado para el componente A puede ser un éter corona (por ejemplo, 18 Crown 6, Alfa Aesar Co). Habitualmente el contenido de acelerante en el componente A se encuentra comprendido entre el 0,01% y el 0,8% en peso, preferiblemente entre el 0,05% y el 0,5%, y más preferiblemente entre el 0,1% y el 0,3%.

Un antioxidante apropiado para el componente A puede ser el metilenbis(4-metil-6--butilfenol), así como el éter butílico del hidroxianisol, el 4-metil-2,6-di-t-butilfenol, metilhidroquinona, t-butilhidroquinona, entre otros. Habitualmente el contenido de antioxidante en el componente A se encuentra comprendido entre el 0,01% y el 0,8% en peso, preferiblemente entre el 0,05% y el 0,5%, y más preferiblemente entre el 0,1% y el 0,3%.

El pigmento que eventualmente comprende el componente A permite conferir coloración a la composición de modo que resulta menos visible la reparación efectuada. Habitualmente el contenido de pigmento en el componente A se encuentra comprendido entre el 2% y el 5% en peso.

Un ácido o un anhídrido carboxílico aromático o un ácido acrílico α-substituido, opcionalmente en forma de anhídrido, se puede incluir en el componente A para mejorar la adhesión frente a sustratos metálicos. Entre ellos se pueden mencionar el ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido piromelítico, dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido 3-buten-1,2,3-tricarboxílico Habitualmente el contenido de ácido carboxílico aromático en el componente A se encuentra comprendido entre 0.04% y 0.1% en peso.

Un componente A particularmente preferido comprende entre el 85% y el 90% en peso de cianoacrilato de alquilo C_1-C_{16}, preferiblemente cianoacrilato de etilo; entre el 5,5% y el 7,5% en peso de un espesante, preferiblemente polimetacrilato de metilo; entre el 5% y el 7,5% en peso de un agente tixotrópico, preferiblemente sílice hidrofobada; entre el 0,1% y el 0,3% en peso de un acelerante, preferiblemente un éter corona; entre el 0,1% y el 0,3% en peso de un antioxidante, preferiblemente metilenbis(4-metil-6--butilfenol); entre el 0,02% y el 0,06% en peso de un agente estabilizante radicalario, preferiblemente 4-metoxifenol; entre el 0,0015% y el 0,02% en peso de un agente

estabilizante ácido, preferiblemente una combinación de ácido metanosulfónico y dióxido de azufre.

Los porcentajes se refieren al porcentaje en peso de un determinado integrante sobre el peso total del componente A. La suma de los porcentajes de los diferentes integrantes del componente A es 100%.

Componente B

El componente B de la composición de la invención comprende un silicato cálcico hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas.

Este silicato cálcico hidratado tiene la función de iniciador heterogéneo del curado del cianoacrilato que se encuentra en el componente A, cuando éste entra en contacto con el componente B para formar el adhesivo

Dicho silicato presenta la fórmula química de la xonotlita $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ y unas partículas sustancialmente esféricas y microporosas. Este producto tiene una densidad aparente comprendida entre 85 g/l y 130 g/l, el tamaño medio de partícula está comprendido entre 35 micras y 65 micras, y un número de registro CAS 1344-95-2. Dicho producto se encuentra disponible comercialmente como Promaxon® D a través de la compañía Lapinus Fibers (Bélgica). La forma sustancialmente esférica de las partículas de silicato y la microporosidad que las caracteriza se puede observar fácilmente a través de las fotografías obtenidas mediante el microscopio de barrido electrónico (Figura 1).

Sorprendentemente se ha encontrado que la inclusión de dicho silicato en una composición de cianoacrilato permite la aplicación del adhesivo en cualquier dirección, un curado en volumen con una contracción no significativa, que resulta apropiada para ser empleada en reparaciones, para el relleno de depresiones, grietas o huecos en sustratos o entre sustratos, con un tiempo de utilización y un tiempo de fijación muy convenientes tanto para el uso doméstico como el industrial.

Por ello, forma parte del objeto de la invención el uso del silicato cálcico hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas como agente de curado de una composición de cianoacrilato.

En el componente B, el contenido de dicho silicato cálcico hidratado está comprendido generalmente entre el 0,5% y el 8% en peso, preferiblemente entre el 1% y el 6%, y más preferiblemente entre el 1,5% y el 4%.

Habitualmente el componente B comprende preferiblemente un agente tixotrópico. Un agente tixotrópico apropiado para el componente B puede ser la sílice hidrofobada (por

ejemplo, Aerosil® R202, Evonik). Habitualmente el contenido de agente tixotrópico en el componente B se encuentra comprendido entre el 0,5% y el 8% en peso, preferiblemente entre el 1% y el 5%, y más preferiblemente entre el 2% y el 4%.

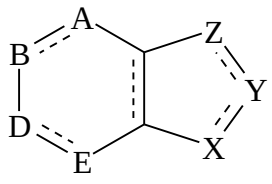
El componente B también puede incluir un pigmento. El pigmento que eventualmente comprende dicho componente B permite conferir coloración a la composición de modo que resulta menos visible la reparación efectuada. Habitualmente el contenido de pigmento en el componente B se encuentra comprendido entre el 2% y el 5% en peso.

Preferiblemente el componente B comprende el silicato cálcico hidratado y un agente tixótrópico.

Un agente tixotrópico apropiado para el componente B puede ser la sílice hidrofobada (por ejemplo, Aerosil® R202, Evonik). Habitualmente el contenido de agente tixotrópico en el componente A se encuentra comprendido entre el 2% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 4% y el 8%, y más preferiblemente entre el 5,5% y el 7,5%.

El componente B comprende habitualmente un diluyente que puede actuar a la vez de plastificante. El diluyente puede ser polimerizable o no polimerizable. Entre los diluyentes polimerizables se pueden mencionar, por ejemplo, oligómeros acrílicos, o resinas alquídicas. Entre los diluyentes no polimerizables se pueden citar ftalatos, azelatos, adipatos, sebacatos de alquilo, entre otros. Un diluyente apropiado para el componente B es triacetina (Alfa Aesar Co). Preferiblemente se emplea triacetina como diluyente. Generalmente el contenido de diluyente en el componente B se encuentra comprendido entre el 90% y el 99% en peso, preferiblemente entre el 92% y el 98%.

En una realización preferida, el componente B comprende una base orgánica definida por la fórmula general (II):



(II)

en donde:

X = NH, CH_2, CH_2CH_2, N,

Y = NH, CH_2, CH_2CH_2, $CHCH_3$, metino (=CH), clorometino (=CCl), C=O,

Z = CH_2, CH-CH_3, $C(CH_3)_2$, $CHCO_2H$, metino (=CH), NH, NCH_3, N

A = CH, C=O, CCF_3, COH, CNO_2, C-halógeno,

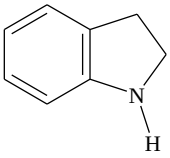
B = CH, CCO_2H, CSO_3H, NH, NCH_3, $NCH_2CH(OH)CH_2OH$, $NCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, $N(CH_2)_4COCH_3$, CCF_3, COH, CNO2, CCO_2H, C-halógeno,

D = CH, C=O, CCF_3, COH, CNO_2, CCO_2H, C-halógeno,

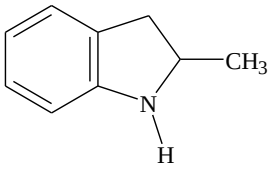
E = CH, NH, NCH_3, $NCH_2CH(CH_3)_2$, CCF_3, COH, CNO_2, CCO_2H, C-halógeno, y

en donde las líneas discontinuas en la fórmula (II) indican que cualquier enlace puede ser sencillo o doble.

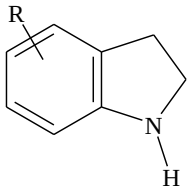
Ejemplos de base orgánica de fórmula (II) son los siguientes:



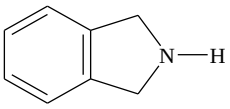
Indolina



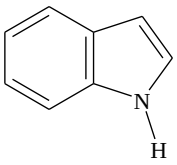
2-metilindolina



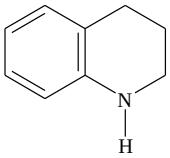
Indolina sustituida en el anillo aromático, en donde R es cualquiera de los grupos definidos en A, B, D o E.



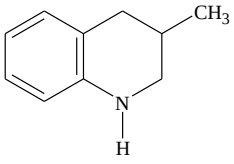
Isoindolina



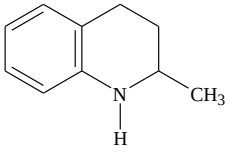
Indol



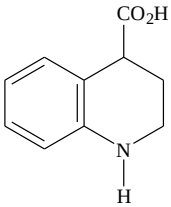
1,2,3,4-tetrahidroquinolina



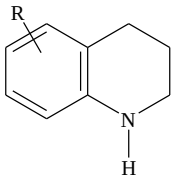
3-metil-1,2,3,4-tetrahidro-quinolina



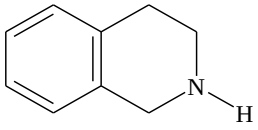
2-metil-1,2,3,4-tetrahidro-quinolina



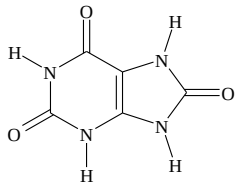
Ácido 1,2,3,4-tetrahidro-quinolin-4-carboxílico



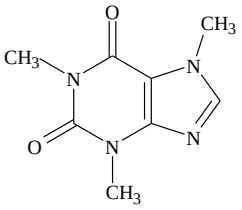
1,2,3,4-tetrahidroquinolina sustituida en el anillo aromático, en donde R es cualquiera de los grupos definidos en A, B, D o E.



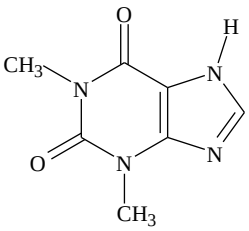
1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina



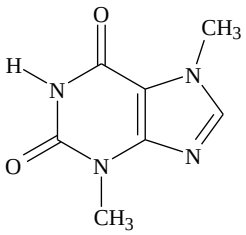
Ácido úrico



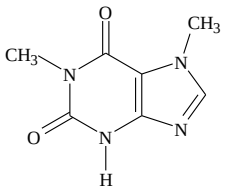
Cafeina



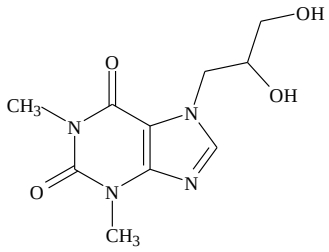
Teofilina



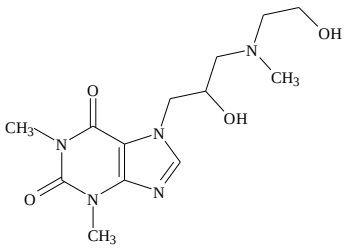
Teobromina



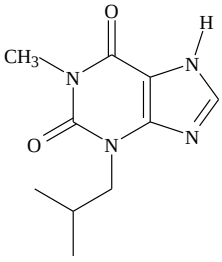
Paraxantina



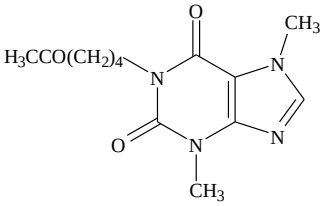
Diflina



Xantinol



3-isobutil-1-metilxantina



Pentoxifilina

Preferiblemente la base orgánica se selecciona de entre el grupo formado por cafeína e indolina, y más preferiblemente es cafeína.

Dicha base orgánica actúa como iniciador aniónico del curado del cianacrilato que se encuentra en el componente A de la composición de la invención.

En el componente B, el contenido de la base orgánica de fórmula (II) generalmente está comprendido entre el 0,05% y el 1% en peso, más preferiblemente entre el 0,1% y el 0,8%, y aún más preferiblemente entre el 0,2% y el 0,6%.

Una realización preferida del componente B comprende entre el 92% y el 98% en peso de diluyente, preferiblemente triacetina; entre un 1,5% y un 4% en peso de silicato cálcico hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas. En una realización más preferida, el componente B comprende además entre un 0,2% y un 0,6% de una base orgánica de fórmula (II), preferiblemente cafeína.

Los porcentajes se refieren al porcentaje en peso de un determinado integrante sobre el peso total del componente B. La suma de los porcentajes de los diferentes integrantes del componente B es 100%.

Una composición de cianoacrilato particularmente preferida comprende un componente A que comprende entre el 85% y el 90% en peso de cianoacrilato de alquilo C_1-C_{16}, preferiblemente cianoacrilato de etilo; entre el 5,5% y el 7,5% en peso de un espesante, preferiblemente polimetacrilato de metilo; entre el 5% y el 7,5% en peso de un agente tixotrópico, preferiblemente sílice hidrofobada; entre el 0,1% y el 0,3% en peso de un acelerante, preferiblemente un éter corona; entre el 0,1% y el 0,3% en peso de un antioxidante, preferiblemente metilenbis(4-metil-6--butilfenol); entre el 0,02% y el 0,06% en peso de un agente estabilizante radicalario, preferiblemente 4-metoxifenol; entre el 0,0015% y el 0,02% en peso de un agente estabilizante ácido, preferiblemente una combinación de ácido metanosulfónico y dióxido de azufre; y un componente B que comprende entre el 92% y el 98% en peso de diluyente, preferiblemente triacetina; entre un 1,5% y un 4% en peso de silicato cálcico hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas. En una realización más preferida, el componente B comprende además entre un 0,2% y un 0,6% de una base orgánica de fórmula (II), preferiblemente cafeína.

<u>Adhesivo y procedimiento de reparación</u>

Forma parte del objeto de la invención un adhesivo que comprende la composición de cianoacrilato de la invención.

Dicho adhesivo está formado por aproximadamente 4 partes del componente A y aproximadamente 1 parte del componente B, que se mezclan íntimamente antes de proceder al uso del adhesivo.

También forma parte de la invención una jeringa que comprende la composición de cianoacrilato de la invención.

Preferiblemente la jeringa es una jeringa con dos cámaras de diferente volumen cada una, una para el componente A y otra para el componente B. El componente A se coloca en la cámara de mayor volumen, porque el adhesivo se obtiene por mezcla en volumen de 4 partes del componente A y 1 parte del componente B. La preparación del adhesivo se efectúa por la mezcla del componente A con el componente B mediante presión manual a los émbolos de la jeringa, que fuerza el contenido de las cámaras, los componentes A y B, a penetrar en el mezclador estático y, de este modo, a la salida del mismo se obtiene el adhesivo de la invención. En dicho adhesivo, los dos componentes A y B se encuentran íntimamente mezclados.

También forma parte del objeto de la invención un procedimiento de reparación para el relleno de depresiones, grietas o huecos en un sustrato o entre sustratos que comprende:

1) combinar 4 partes en volumen del componente A de la composición de la invención y 1 parte en volumen del componente B de la composición de la invención,
2) aplicar dicha mezcla en una depresión, grieta o hueco de un sustrato o en la parte superior de un sustrato, y opcionalmente
3) ensamblar un segundo sustrato sobre el primer sustrato.

También forma parte del objeto de la invención el uso del adhesivo de la invención para la reparación y para el relleno de depresiones, grietas o huecos en un sustrato o entre sustratos. La composición es apropiada para diversos tipos de sustrato como, por ejemplo, metal (aluminio, acero,…), vidrio, cerámica, plásticos (PVC, ABS, policarbonato, polimetacrilato de metilo,…), piedra, goma, cuero, tejidos, madera, sustratos queratinosos (pezuñas de ganado bovino). En particular la composición de la invención es apropiada para efectuar reparaciones en el coche, en objetos domésticos, como gafas, objetos de cerámica, para hacer bricolaje. También encuentra aplicación cuando un sustrato es una pezuña de ganado bovino y el otro un bloque de madera, tal como los que se emplean para proteger pezuñas dañadas.

Ensayos de aplicación

Para ensayar la composición de cianoacrilato de la invención se pueden envasar el componente A y el componente B independientemente en las dos cámaras de una jeringa de doble émbolo, que permite la mezcla íntima mediante un mezclador estático

de 4 partes en volumen del componente A y 1 parte en volumen del componente B y así se obtiene un adhesivo.

Dicho adhesivo se dispensa sobre una parte del sustrato a unir, cubriendo un área específica, y la segunda parte del sustrato se ensambla encima de la primera. Las dos partes ensambladas se pueden sujetar con clips para mantener la posición relativa de ambas, y se mantienen generalmente a temperatura ambiente un período de tiempo de aproximadamente 24 horas. Tras dicho período se puede determinar la resistencia a la tracción de las piezas ensambladas mediante ensayos destructivos.

Para cada composición, se pueden evaluar los siguientes parámetros:

- La resistencia a la tracción, expresada en MPa.
- El tiempo de fijación (TF), expresado en minutos, a contar después de ensamblar la muestra de dos sustratos con la mezcla adhesiva, y midiendo el tiempo transcurrido para que la muestra pueda aguantar un peso de 3 kg durante 30 segundos sin separarse.
- El tiempo de trabajo (TT), expresado en minutos, se registra después de evaluar la dispensabilidad de la composición adhesiva en función del tiempo mantenida en el mezclador estático. El parámetro TT representa el tiempo durante el cual la composición adhesiva puede ser dispensada fácilmente a través de la boquilla del mezclador estático y todavía muestra un tiempo de fijación (TF) relativamente corto (por ejemplo, inferior a 60 segundos) en ensayos de adhesión.
- El tiempo de utilización (TU), expresado en minutos, se determina tras un examen visual al manipular la composición adhesiva con una espátula y determinar si estaba curada o no, así como después del subsiguiente ensayo de las partes ensambladas y midiendo el TF como función del período de tiempo en el que el adhesivo permanece en la parte.
- El curado a través del volumen (CTV) se determina mediante ensayos de tracción. El grosor de la línea de adhesivo o la brecha se preestablece por medio de un alambre de acero inoxidable (diámetro de 1 o 2 mm) en forma de U y colocado sobre uno de los sustratos en la zona de solapamiento de la unión a formar. A continuación, la composición adhesiva se dispensa para llenar el volumen fijado por el alambre y el área de superposición. El llenado completo se asegura al ensamblar los sustratos y eliminar el exceso de adhesivo que se expulsa de la articulación después de fijar ambas partes del sustrato con clips. Los sustratos unidos se mantienen 24 horas a temperatura

ambiente. Los datos del ensayo de tracción en estas condiciones se compara con los datos del ensayo de tracción efectuado sobre las muestras que no incluyen el alambre de acero.

- La contracción después del curado de las composiciones adhesivas se puede observar de forma subjetiva. Para ello se pueden preparar cilindros uniformes con un volumen de aproximadamente 273 mm^3, mediante la perforación de un agujero ciego de 8 mm de diámetro y una profundidad de 5 mm. La composición adhesiva mezclada se deposita cuidadosamente para rellenar el volumen vacío, y las muestras se dejan curar completamente a temperatura ambiente. La inspección de la superficie abierta del cilindro para cada composición adhesiva permite determinar si se ha producido contracción de forma evidente o no.

Se observa que las composiciones adhesivas de la invención presentan unos tiempos de utilización (TU) comprendidos entre 2 y 4 minutos, y unos tiempos de trabajo comprendidos entre 3 y 7 minutos, que resultan apropiados para los trabajos rápidos de reparación tanto en el ámbito doméstico como industrial.

No se observa ninguna contracción significativa, incluso cuando se curan con un bajo contenido de carga.

El parámetro energía es la cantidad de energía absorbida durante el ensayo destructivo, y es representativa de la resistencia del material curado frente a la tracción.

Se observa también que la energía absorbida es mayor en el caso de emplear una base orgánica combinada con el silicato cálcico hidratado, incluso cuando el contenido del mismo es bajo.

Las composiciones curadas correspondientes a composiciones de la invención pudieron ser tratadas con un abrasivo, como papel de vidrio o lima de metal para obtener superficies lisas.

Los valores elevados de CTV obtenidos en composiciones que no contenían un agente de curado adicional, ponen de manifiesto que, sorprendentemente, dicho silicato cálcico hidratado es por sí mismo un agente de curado efectivo en volumen.

A continuación, se proporcionan varios ejemplos a modo ilustrativo aunque no limitativo de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del componente A

Se preparó un componente A con los componentes que figuran en la Tabla I:

TABLA I

Componente	**Función**	**% en peso**
Cianoacrilato de etilo	Monómero polimerizable	87,563
Polimetacrilato de metilo (Degacryl® M-449, Evonik)	Espesante	5,98
Sílice hidrofobada (Aerosil® R 202, Evonik)	Agente tixotrópico	5,98
Éter corona 18-6 (18 Crown 6, Alfa Aesar Co.)	Acelerante	0,2
Metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol)	Antioxidante	0,22
4-metoxifenol	Estabilizante radicalario	0,04
Ácido metanosulfónico	Estabilizante	0,016
Dióxido de azufre	Estabilizante	0,001

El cianoacrilato de etilo se mezcló directamente con los agentes estabilizantes, el agente antioxidante y el agente acelerador, y se calentó a aproximadamente 60º C en un recipiente de polietileno de alta densidad. El agente espesante fue añadido lentamente bajo agitación mecánica. A continuación, se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se añadió gradualmente la sílice hidrofobada bajo agitación mecánica con elevada cizalla. Se mantuvo la composición en agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 90 minutos, y se transfirió a un recipiente de polietileno de alta densidad con tapa.

Este componente se empleó para preparar la composición de cianoacrilato de la invención.

Ejemplo 2: Preparación de componentes B con cafeína como base orgánica

Se prepararon diferentes componentes B con los componentes que figuran en la Tabla II:

TABLA II

Componente	**Función**	**% en peso**			
		2a	**2b**	**2c**	**2d**
Triacetina	Plastificante/Diluyente	92,25	92,60	94,22	94,57
Silicato cálcico hidratado (Promaxon® D, Lapinus Fibers)	Iniciador heterogéneo	3,69	3,70	1,72	1,73
Cafeína	Iniciador aniónico	0,37	-	0,37	-
Sílice hidrofobada (Aerosil® R 202, Evonik)	Agente tixotrópico	3,69	3,70	3,69	3,70

En un recipiente se coloca el 90% en peso de triacetina. En caso de estar presente, la cafeína se añadió a la triacetina bajo agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos hasta disolución o dispersión completa.

El silicato cálcico hidratado se dispersó en aproximadamente el 10% en peso de triacetina para obtener una dispersión madre que se dejó madurar aproximadamente 48 horas, que tras este período de tiempo se añadió a la parte mayoritaria de triacetina, que eventualmente contenía la cafeína.

A continuación se añadió la sílice hidrofobada a temperatura ambiente bajo agitación mecánica durante aproximadamente 30 minutos. Una mezcla completa se consiguió mediante el empleo del agitador Speedmixer Modelo Thinky ARE-250 de la compañía Intertronics, Gran Bretaña.

La dispersión resultante se transfirió a un recipiente de polietileno de alta densidad con tapa y se mantuvo cerrado hasta el momento del uso.

Ejemplo 3: Preparación de un componente B con indolina

Se preparó un componente B con los componentes que figuran en la Tabla III:

TABLA III

Componente	Función	% en peso
Triacetina	Plastificante/Diluyente	92,2
Silicato cálcico hidratado (Promaxon® D, Lapinus Fibers)	Iniciador heterogéneo	3,7
Indolina	Iniciador aniónico	0,4
Sílice hidrofobada (Aerosil® R 202, Evonik)	Agente tixotrópico	3,7

Esta composición B se preparó siguiendo un procedimiento análogo al del Ejemplo 2.
Esta composición B se ensayó en combinación con el componente A del Ejemplo 1.

Ejemplo 4 (comparativo): Preparación de componentes B comparativos

Se prepararon diferentes componentes B comparativos con los componentes que figuran en la Tabla IV:

TABLA IV

Componente	Función	% en peso		
		4a	4b	4c
Triacetina	Plastificante/Diluyente	95,3	69,8	70,0
Polietileno en micropartículas	Carga	-	27	27,1
Cafeína	Iniciador aniónico	0,4	0,4	-
Anhídrido silícico (Aerosil® R 202, Evonik)	Agente tixotrópico	4,3	2,8	2,9

Estos componentes B comparativos se prepararon siguiendo un procedimiento análogo al del Ejemplo 2.

Las características más relevantes de los mismos son las siguientes:

- El Ejemplo comparativo 4a incluye cafeína como base orgánica, pero no incluye el silicato cálcico hidratado.
- El Ejemplo comparativo 4b incluye cafeína como base orgánica y polietileno en forma de micropartículas (UH 1250, Inhance/Fluoro Seal).
- El Ejemplo comparativo 4c no incluye base orgánica, pero sí polietileno en forma de micropartículas.

Estos componentes B comparativos se ensayaron en combinación con el componente A del Ejemplo 1.

Ejemplo 5 (comparativo): Preparación de componentes B comparativos

Se prepararon diferentes componentes B comparativos con los componentes que figuran en las Tablas V y VI:

TABLA V

Componente	**Función**	**% en peso**		
		5a	**5b**	**5c**
Triacetina	Plastificante/Diluyente	87,0	87,4	87,0
Micropartículas de vidrio	Carga	8,7[1]	8,7[1]	8,7[2]
Cafeína	Iniciador aniónico	0,4	-	0,4
Sílice hidrofobada (Aerosil® R 202, Evonik)	Agente tixotrópico	3,7	3,9	3,9

TABLA VI

Componente	Función	% en peso		
		5d	5e	5f
Triacetina	Plastificante/Diluyente	87,4	87,0	87,4
Micropartículas de vidrio	Carga	8,7[2]	8,7[3]	8,7[3]
Cafeína	Iniciador aniónico	-	0,4	-
Sílice hidrofobada (Aerosil® R 202, Evonik)	Agente tixotrópico	3,9	3,9	3,9

[1]: Omicron® NPRP0 (Sovitec, S.A., Bélgica), micropartículas de vidrio sin tratar

[2]: Omicron® NP3P1 (Sovitec, S.A., Bélgica), micropartículas de vidrio tratadas con resina

[3]: Omicron® NP3P4 (Sovitec, S.A., Bélgica), micropartículas de vidrio tipo antisedimentación

Estos componentes B comparativos se prepararon siguiendo un procedimiento análogo al del Ejemplo 2.

Las características más relevantes de los mismos son las siguientes:

- El Ejemplo comparativo 5a incluye cafeína como base orgánica, y micropartículas de vidrio sin tratar como carga.
- El Ejemplo comparativo 5b incluye micropartículas de vidrio sin tratar como carga, y no incluye base orgánica.
- El Ejemplo comparativo 5c incluye cafeína como base orgánica, y micropartículas de vidrio tratado con una resina como carga.
- El Ejemplo comparativo 5d incluye micropartículas de vidrio tratado con una resina como carga, y no incluye base orgánica.
- El Ejemplo comparativo 5e incluye cafeína como base orgánica, y micropartículas de vidrio del tipo antisedimentación como carga.
- El Ejemplo comparativo 5f incluye micropartículas de vidrio del tipo antisedimentación como carga, y no incluye base orgánica.

Dichos componentes B comparativos se ensayaron en combinación con el componente A del Ejemplo 1.

Ejemplo 6: Ensayos aplicativos

Los ensayos aplicativos de las composiciones de la invención y de las composiciones comparativas se efectuaron combinando en cada ocasión el componente A del Ejemplo 1, con los diferentes componentes B de los Ejemplos 2 y 3 de la invención, y de los Ejemplos 4 y 5 de los componentes B comparativos.

En cada ejemplo de aplicación, el componente A y el componente B se envasaron independientemente en las dos cámaras de una jeringa de doble émbolo disponible, por ejemplo, a través de Sulzer Mixpac, Suiza. El componente A siempre se colocó en la cámara de mayor volumen. Los extremos próximos de las cámaras fueron cerrados con sendos pistones apropiados inmediatamente después del llenado, mientras que los extremos distales fueron tapados con un tapón extraíble antes de proceder al llenado de las cámaras. La mezcla del componente A con el componente B se llevó a cabo destapando los tapones de las dos cámaras de la jeringa y colocando una boquilla con elementos de mezclador estático en el extremo distal. Dicha boquilla está diseñada específicamente para cada jeringa, y es suministrada en forma de un kit que incluye la jeringa, los émbolos, y la boquilla, a través Sulzer Mixpac, Suiza.

En los ensayos efectuados la relación de mezcla en volumen fue de 4 partes del componente A y 1 parte del componente B. La composición adhesiva resultante de mezclar los componentes A y B se dispensó desde la punta del mezclador estático sobre una parte del sustrato a unir. La segunda parte del sustrato fue ensamblada encima de la primera que tenía la composición adhesiva con un área de solapamiento de 250 mm^2. Las dos partes ensambladas se sujetaron con clips y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 horas, a no ser que se indique lo contrario. Se determinó la resistencia a la tracción de las piezas ensambladas mediante ensayos destructivos.

En la Tabla VII se exponen los resultados obtenidos con las composiciones preparadas en los ejemplos 1 a 3 de la invención, y los ejemplos comparativos 4 y 5. En dicha tabla se exponen:

- el tiempo de trabajo (TT), expresado en minutos,
- el tiempo de utilización (TU), expresado en minutos,

- la resistencia media a la tracción determinada sobre un sustrato de acero dulce después de permanecer 24 horas a temperatura ambiente, cuando el grosor de la brecha de adhesivo fue de 2 mm, expresada en MPa, y
- la energía, expresada en Joules, obtenida de la integración de la curva de la resistencia a la tracción frente al tiempo, durante el tiempo necesario para que la resistencia se reduzca a cero:

TABLA VII

Ejemplo	**TT (min)**	**TU (min)**	**Resistencia a la tracción CTV 2 mm** (MPa)	**Energía (J)**
2a	4	3-4	8.80	5.57
2b	4	3-4	10,38	4,00
2c	6-7	4	11.84	5.6
2d	6-7	4	10.27	3.4
3	3-4	2	11.47	4.02
4a Comparativo	60	25-30	11,95	3,93
4b Comparativo	> 90	90	12,68	1,54
4c Comparativo	> 90	> 90	4,02	1,03
5a Comparativo	-*	-*	14,50	5,24

5b Comparativo	-*	-*	12,23	4,00
5c Comparativo	-*	-*	13,76	4,69
5d Comparativo	-*	-*	11,60	3,94
5e Comparativo	-*	-*	10,35	6,15
5f Comparativo	-*	-*	12,77	5,04

*: los tiempos medidos no eran fiables porque el aditivo sedimentó casi inmediatamente

Se puede observar que las composiciones adhesivas de la invención (ejemplos 2 y 3) presentan unos tiempos de utilización (TU) comprendidos entre 2 y 4 minutos, y unos tiempos de trabajo comprendidos entre 3 y 7 minutos, que resultan apropiados para los trabajos rápidos de reparación.

No se observó ninguna contracción significativa, incluso cuando fueron curadas con un bajo contenido de carga, como en las composiciones de los ejemplos 2 y 3. Téngase en cuenta que una parte en volumen del componente B se combina con cuatro partes en volumen del componente A.

El parámetro energía es la cantidad de energía absorbida durante el ensayo destructivo, y es representativa de la resistencia del material curado frente a la tracción.

Se observa que la energía absorbida es mayor en el caso de emplear cafeína como base orgánica combinada con el silicato cálcico hidratado, incluso cuando el contenido del mismo es bajo (Ejemplo 2a vs 2b, y Ejemplo 2c vs 2d).

Las composiciones curadas correspondientes al Ejemplo 2 pudieron ser tratadas con un abrasivo, como papel de vidrio o lima de metal para obtener superficies lisas.

La baja densidad del silicato cálcico hidratado empleado en las composiciones de la invención evitó la sedimentación del mismo en la suspensión del componente B, mientras que las composiciones comparativas del Ejemplo 5 no se pudieron usar satisfactoriamente debido a la sedimentación de la carga. El uso de dicho componente

a bajas concentraciones no presentó ningún efecto adverso sobre la viscosidad de la formulación, sino que contrarrestó la contracción tras el proceso de curado.

Los valores elevados de CTV obtenidos en los ejemplos 2b y 2d pusieron de manifiesto que dicho silicato cálcico hidratado es por sí mismo un agente de curado efectivo a través de brechas de 2 mm.

REIVINDICACIONES

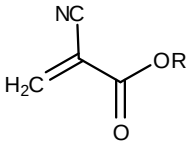
1.- Composición de cianoacrilato que comprende:

1) un componente A, que comprende un cianoacrilato, y

2) un componente B,

caracterizada porque dicho componente B comprende un silicato cálcico hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el cianoacrilato está representado por la fórmula general (I):



(I)

en donde R se selecciona de entre el grupo formado por grupos alquilo C_1-C_{16} lineal o ramificado, C_2-C_{16} alcoxialquilo, C_3-C_{16} cicloalquilo, C_2-C_{16} alquenilo, C_7-C_{16} aralquilo, C_6-C_{16} arilo, C_3-C_{16} alilo, y C_1-C_{16} haloalquilo.

3.- Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque R es etilo, C_2-C_{16} alcoxialquilo, 2-etilhexilo, o combinaciones de los mismos.

4.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el contenido de cianoacrilato está comprendido entre el 50% y el 99% en peso sobre el peso total del componente A.

5.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el componente A comprende un agente estabilizante que se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizantes radicalarios, agentes estabilizantes ácidos, y mezclas de los mismos.

6.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque el agente estabilizante radicalario se selecciona de entre el grupo formado por 4-metoxifenol, hidroquinona, hidroquinona monometil éter, éter butílico del hidroxitolueno, éter butílico del hidroxianisol, y mezclas de los mismos.

7.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque el agente estabilizante ácido se selecciona de entre el grupo formado por ácido metanosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido fluorhídrico, trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, trióxido de azufre, cloruro de estaño (IV), cloruro de hierro (III), ácido cítrico, y mezclas de los mismos.

8.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el componente A comprende además un espesante, y un agente tixotrópico.

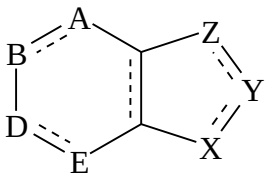
9.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente A comprende entre el 85% y el 90% en peso de cianoacrilato de alquilo C_1-C_{16}, preferiblemente cianoacrilato de etilo; entre el 5,5% y el 7,5% en peso de un espesante, preferiblemente polimetacrilato de metilo; entre el ,5% y el 7,5% en peso de un agente tixotrópico, preferiblemente sílice hidrofobada; entre el 0,1% y el 0,3% en peso de un acelerante, preferiblemente un éter corona; entre el 0,1% y el 0,3% en peso de un antioxidante, preferiblemente metilenbis(4-metil-6--butilfenol); entre el 0,02% y el 0,06% en peso de un agente estabilizante radicalario, preferiblemente 4-metoxifenol; entre el 0,0015% y el 0,02% en peso de un agente estabilizante ácido, preferiblemente una combinación de ácido metanosulfónico y dióxido de azufre, sobre el peso total del componente A.

10.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el contenido del silicato cálcico hidratado está comprendido entre el 0,5% y el 8% en peso, sobre el peso total del componente B.

11.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el componente B comprende un diluyente.

12.- Composición según la reivindicación 11, caracterizada porque el diluyente es triacetina.

13.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el componente B comprende una base orgánica definida por la fórmula general (II):



(II)

en donde:

X = NH, CH_2, CH_2CH_2, N,

Y = NH, CH_2, CH_2CH_2, $CHCH_3$, metino (=CH), clorometino (=CCl), C=O,

Z = CH_2, CH-CH_3, $C(CH_3)_2$, $CHCO_2H$, metino (=CH-), NH, NCH_3, N

A = CH, C=O, CCF_3, COH, CNO_2, C-halógeno,

B = CH, CCO_2H, CSO_3H, NH, NCH_3, $NCH_2CH(OH)CH_2OH$, $NCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, $N(CH_2)_4COCH_3$, CCF_3, COH, CNO2, CCO_2H, C-halógeno,

D = CH, C=O, CCF_3, COH, CNO_2, CCO_2H, C-halógeno,

E = CH, NH, NCH_3, $NCH_2CH(CH_3)_2$, CCF_3, COH, CNO_2, CCO_2H, C-halógeno, y

en donde las líneas discontinuas en la fórmula (II) indican que cualquier enlace puede ser sencillo o doble.

14.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el componente B comprende entre el 92% y el 98% en peso de diluyente, preferiblemente triacetina; entre un 1,5% y un 4% en peso de silicato cálcico hidratado que tiene la estructura química de la xonotlita, cuyas partículas son substancialmente esféricas y microporosas, y entre un 0,2% y un 0,6% de una base orgánica de fórmula (II), preferiblemente cafeína, sobre el peso total del componente B.

15.- Procedimiento de reparación para el relleno de depresiones, grietas o huecos en un sustrato o entre sustratos, caracterizado porque comprende:

1) combinar 4 partes en volumen del componente A de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, con 1 parte en volumen del componente B de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14,
2) aplicar dicha mezcla en una depresión, grieta o hueco de un sustrato o en la parte superior de un sustrato, y opcionalmente
3) ensamblar un segundo sustrato sobre el primer sustrato.

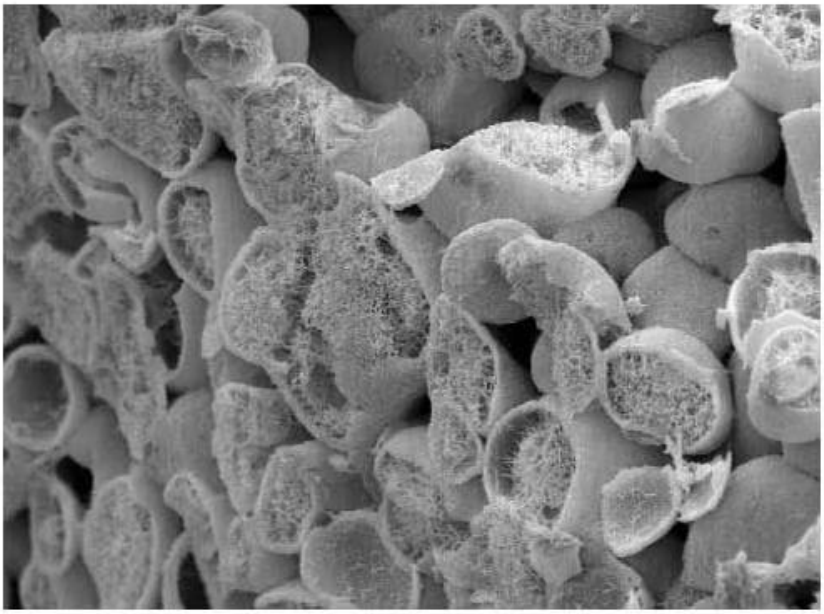


FIGURA 1