

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 631**

51 Int. Cl.:

C07C 255/15 (2006.01)

C07C 255/23 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2008** **PCT/EP2008/064490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2009** **WO09053484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2008** **E 08841468 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017** **EP 2217559**

54 Título: **Olefinas deficientes en electrones**

30 Prioridad:

24.10.2007 US 982157 P

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

28.09.2017

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MCARDLE, CIARAN B.;
ZHAO, LIGANG;
GHERARDI, STEFANO L. y
MURNAGHAN, KEVIN D.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 634 631 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

Olefinas deficientes en electrones

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a nuevas olefinas deficientes en electrones, tales como ciertos 2-cianoacrilatos o malonatos de metilideno, preparados mediante el uso de imina o una sal de iminio.

Breve descripción y tecnología relacionada

15 Los adhesivos de cianoacrilato son conocidos por su rápida adhesión y su capacidad para unirse a una amplia variedad de sustratos. Se distribuyen en el mercado como adhesivos de tipo "super glue". Son útiles como adhesivos multiuso, ya que son un adhesivo de un solo componente, resultan económicos dado que basta con una pequeña cantidad y generalmente no requieren ningún equipo para efectuar el curado.

20 Tradicionalmente, se han producido los monómeros de cianoacrilato a través de una reacción de condensación de Knoevenagel entre un precursor de formaldehído, como por ejemplo paraformaldehído, y un cianoacetato de alquilo con un catalizador básico. Durante la reacción, se forma un monómero de cianoacrilato y se polimeriza *in situ* en un prepolímero. A continuación, se somete a craqueo térmico o se despolimeriza el prepolímero para producir monómero de cianoacrilato. Este enfoque se ha mantenido esencialmente igual en el tiempo, aunque se han introducido diversas mejoras y variantes. Véase p.ej., las patentes estadounidenses Nos. 6.245.933, 5.624.699, 4.364.876, 2.721.858, 2.763.677 y 2.756.251.

30 En la patente estadounidense No. 3.142.698, se describe la síntesis de cianoacrilatos difuncionales utilizando la reacción de condensación de Knoevenagel. Sin embargo, es cuestionable la capacidad de despolimerizar térmicamente el prepolímero resultante, ahora reticulado, de una manera fiable y reproducible para producir monómeros difuncionales puros en un alto rendimiento [véase J. Buck, J. Polim. Sci., Polim. Chem. Ed., 16, 2475-2507 (1978), y las patentes estadounidenses No. 3.975.422, 3.903.055, 4.003.942, 4.012.402 y 4.013.703].

35 Se conocen otros procesos diversos para producir monómeros de cianoacrilato, algunos de los cuales se describen más adelante. Por ejemplo, la patente estadounidense No. 5.703.267 define un proceso para producir un ácido 2-cianoacrilato que comprende someter un 2-cianoacrilato y un ácido orgánico a reacción de transesterificación.

40 La patente estadounidense No. 5.455.369 define una mejora de un proceso para preparar un cianoacrilato de metilo, en el que se hace reaccionar cianoacetato de metilo con formaldehído para formar un polímero que se despolimeriza después en un producto monomérico y en el que la pureza del rendimiento es 96 % o más. Se notifica que la mejora de la patente 5.455.369 es llevar a cabo el proceso en un diacetato, dipropionato o dibutirato de poli(etilen glicol), que tiene un peso molecular promedio en número de 200-400 como disolvente.

45 La patente estadounidense No. 6.096.848 define un proceso para la producción de un biscianoacrilato, que comprende las etapas de esterificación de un ácido 2-cianoacrilato o la transesterificación de un éster de alquilo del mismo para obtener una mezcla de reacción; y la cristalización fraccionada de la mezcla de reacción para obtener el biscianoacrilato.

50 La patente estadounidense No. 4.587.059 define un proceso para la preparación de 2-cianoacrilatos monoméricos que comprende las etapas de (a) reacción de (i) un 2,4-dicianoglutarato con (ii) formaldehído, polímeros cíclicos o lineales de formaldehído o una mezcla de los mismos, en presencia de 0,5 a 5 moles de agua por mol de 2,4-dicianoglutarato, a un pH ácido de 3 o ligeramente por debajo de 7 y a una temperatura de 70 a 140, para formar un producto intermedio oligomérico y (b) eliminación del agua presente de la etapa (a) y la termolización del producto intermedio oligomérico durante un periodo de tiempo suficiente para llevar a efecto su conversión a 2-cianoacrilatos monoméricos.

55 La producción comercial de monómeros de cianoacrilato se basa generalmente en la despolimerización de un prepolímero formado en condiciones de reacción de condensación de Knoevenagel, tal como se ha señalado. Hoy en día, sigue considerándose la reacción de condensación de Knoevenagel la más eficiente y es el método comercial prevalente para producir altos rendimientos de cianoacrilatos monofuncionales. No obstante, sería deseable no tener que recurrir a la despolimerización térmicamente inducida de un prepolímero producido a través de la reacción de condensación de Knoevenagel. Esta perspectiva puede también dar cabida a facilitar el acceso a monómeros difuncionales muy útiles, como los llamados biscianoacrilatos o materiales híbridos de cianoacrilato y otras funcionalidades polimerizables o reactivas.

60

Por ejemplo, los ésteres cianoacrilato que llevan fracciones sensibles a la humedad, a las bases, a los ácidos o al calor, o que son reactivos de otra forma, no se pueden preparar convenientemente ni aislar en las condiciones de una reacción de Knoevenagel.

Si bien se conocen los métodos que describen la preparación de cianoacrilatos con funcionalidad reactiva en la cadena lateral del éster (tales como biscianoacrilatos) (véase p.ej. Buck y las patentes estadounidenses No. 3.975.422, 3.903.055, 4.003.942, 4.012.402 y 4.013.703), los cianoacrilatos con funcionalidad reactiva en la cadena lateral del éster se preparan en un proceso de varias etapas que implican estrategias de grupo protector y transformaciones de grupo funcional para llegar a los aductos que han de desprotegerse a continuación para producir cianoacrilatos con funcionalidad adicional. Kennedy et al., J. Macromol Sci. Chem., A28, 209 (1991) ha descrito el mismo enfoque para llegar a poliisobutileno rematado con cianoacrilato.

En la patente estadounidense No. 6.096.848, se ha descrito también enfoque de transesterificación para conseguir cianoacrilatos con funciones reactivas en la cadena lateral del éster, en el que se hidrolizan ésteres cianoacrilato, obtenidos previamente a través de una reacción Knoevenagel, en condiciones ácidas fuertes en presencia de un alcohol difuncional para producir biscianoacrilatos. El método descrito en la patente 6.096.848 requiere períodos de reacción prolongados, volúmenes de disolvente copiosos y métodos de cambio del disolvente para aislar los cianoacrilatos bifuncionales para que queden desprovistos de estabilizadores ácidos en rendimientos modestos a bajos [véase también Khrustalev et al., Russian Chem. Bull., 45, 9, 2172 (1996)].

Un enfoque alternativo para la preparación de cianoacrilatos con funciones reactivas en la cadena lateral del éster emplea ácido cianoacrílico o su cloruro ácido (cloruro de cianoacrilato). Véase p.ej. las publicaciones de patente internacional No. WO 94/15590A1, WO 94/115907A1 y WO 95/32183A1 y la patente estadounidense No. 5.703.267.

El uso de ácido cianoacrílico y cloruro de cianoacrilato para llegar a cianoacrilatos también ha sido descrito en Y. Gololobov e I. Chernoglazova, Russian Chem. Bull., 42, 5, 961 (1993), así como Y. Gololobov y M. Galkina, Russian Chem. Bull., 44, 4, 760 (1995). Estos métodos requieren técnicas de pirólisis instantánea al vacío llevados a cabo en tubos de cuarzo a altas temperaturas (aproximadamente 600 °C) y la exposición de materiales intermedios polimerizables muy reactivos a reacciones químicas con reactivos sensibles a la humedad y muy ácidos.

En lo que se refiere a la preparación de otros tipos de olefinas deficientes en electrones con funcionalidad reactiva, en la patente estadounidense No. 5.142.098 se describe una reacción catalizada con cobre de malonatos y formaldehído para formar monómeros de malonato de metilideno que se retienen *in situ* con un anteceno "dieno" en una reacción Diels-Alder. La patente 5.142.098 describe un aducto diéster de antraceno que es un precursor de un monómero de malonato de metilideno con un éster de etilo y un éster de glicilo. La patente 5.142.098 indica que la reacción – una etapa de termólisis retro Diels-Alder – no tuvo éxito para preparar en particular el malonato de metilideno que lleva funcionalidad glicidilo en la cadena lateral del éster. Se ha notificado que la reacción retro Diels-Alder es útil para la síntesis de otros malonatos de metilideno (véase p.ej. J-L. De Keyser et al., J.Org. Chem., 53, 4859 (1988)).

Por consiguiente, se podrá apreciar que la preparación de olefinas deficientes en electrones, tales como 2-cianoacrilatos o malonatos de metilideno, con un grupo funcional reactivo en el éster, o incluso con grupos grandes o voluminosos en la cadena lateral del éster, no es un asunto trivial.

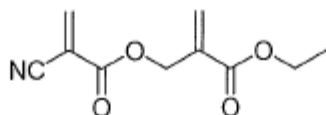
Como consecuencia y con motivo de las limitaciones de los diversos procesos que se conocen hasta ahora para la síntesis de cianoacrilato y la sensibilidad de las nuevas olefinas deficientes en electrones, de momento y hasta la fecha no se han descrito dichas nuevas olefinas deficientes en electrones.

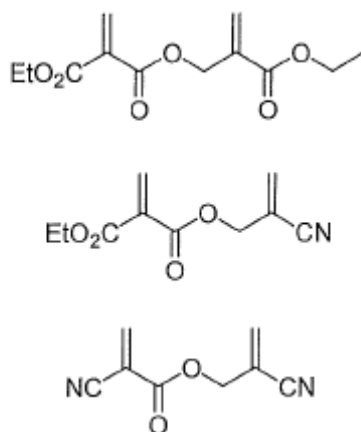
Los documentos DE 195 19 958, EP 0 127 855 y US 6.174.919 describen compuestos de cianoacrilato deficiente en electrones polimerizables.

Sumario de la invención

En contraposición con el estado de la tecnología, la presente invención proporciona nuevas olefinas deficientes en electrones, como 2-cianoacrilatos o malonatos de metilideno, con un grupo funcional reactivo en la cadena lateral del éster, preparadas mediante el uso de imina o una sal de iminio.

Los nuevos compuestos de acuerdo con la presente invención son compuestos seleccionados del grupo que consiste en:





La presente invención proporciona también composiciones de los compuestos de estructuras de acuerdo con la reivindicación 1, en combinación con un paquete de estabilizadores que comprende al menos uno entre un estabilizador de radicales libres y un estabilizador aniónico y, opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados entre aceleradores del curado, espesantes, tixotropos, endurecedores, agentes para conferir resistencia o plastificantes.

La presente invención proporciona asimismo composiciones de los compuestos de estructuras de acuerdo con la reivindicación 1 en combinación con un cianoacrilato o un malonato de metilideno. O la presente invención proporciona además composiciones de ciertos compuestos de estructuras de acuerdo con la reivindicación 1, en combinación con un co-reactante, como por ejemplo uno seleccionado entre epóxidos, episulfuros, oxetanos, tioetanos, dioxolanos, dioxanos, isocianatos, maleimidas, oxazolinas, (met)acrilatos, cianoacrilatos, malonatos de metilideno o ésteres vinílicos.

Breve descripción de la figuras

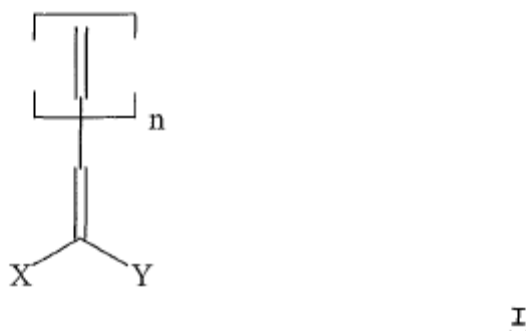
FIG. 1 representa un esquema de síntesis a través del cual se pueden preparar sales de iminio.

FIG. 2 representa un esquema de síntesis a través del cual se puede preparar un precursor de una olefina deficiente en electrones de la invención.

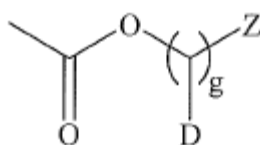
FIG. 3 representa un esquema de síntesis a través del cual se utiliza el precursor para una olefina deficiente en electrones de la invención (de la FIG. 2) con una sal de iminio (de la FIG. 1) para formar la olefina deficiente en electrones de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención divulga asimismo olefinas deficientes en electrones dentro de la estructura general I:

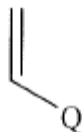


en la que X es (a) un grupo aceptor de electrones, o (b) Y; Y es



en la que D se selecciona entre H, alquilo (por ejemplo de uno a veinte átomos de carbono) o arilo (por ejemplo de seis a veinte átomos de carbono),

Z es o bien
(i)



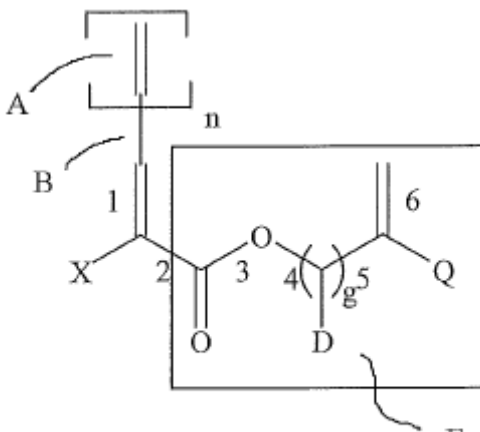
5 en la que Q es

- a. un grupo aceptor de electrones (como por ejemplo CN, CO₂R, CO₂H, COCl, COR, COPO(OR)₂, COPOR₂, SO₂R SO₃R o NO₂) o
- b. una primera funcionalidad reactiva, o

10

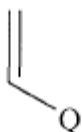
(ii) una segunda funcionalidad reactiva,
g es 1-10; y
n es 0 o 1. Deseablemente, g es 1. Sin embargo, si g > 1, D deberá ser H.

15 Más específicamente, se divulgan también compuestos de estructura general II



II

20 en la que X es un grupo aceptor de electrones (como por ejemplo CN, CO₂R, CO₂H, COCl, COR, COPO(OR)₂, COPOR₂, SO₂R SO₃R o NO₂ en los que R es C₁₋₄) o E, E es tal como se muestra,



es una funcionalidad reactiva, D se selecciona entre H, alquilo o arilo, n es 0 o 1 y A, B, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 son cada uno de ellos referencias a las designaciones de unión. Q puede ser una amida o tioamida abarcada por

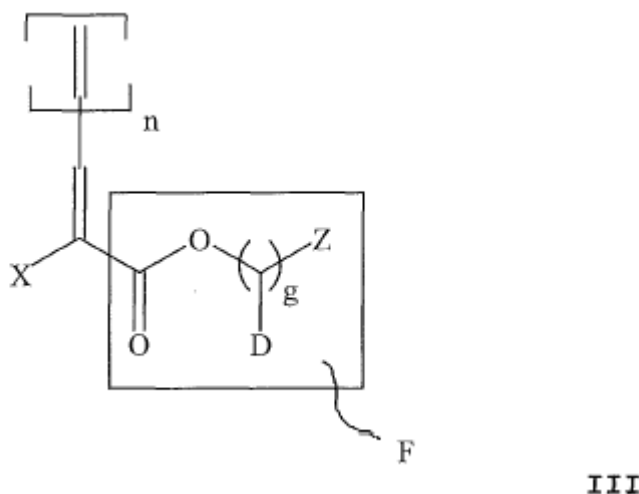
25

C(T)NUV,

en el que T es O o S y U o V se seleccionan cada uno de ellos independientemente entre H o R, en el que R es C₁₋₄. Asimismo, en la estructura II, el grupo vinilo marcado "6" está dispuesto a una distancia de una longitud de 6 enlaces desde el grupo vinilo marcado "1" ignorando las ramificaciones laterales y en el que Q no es H.

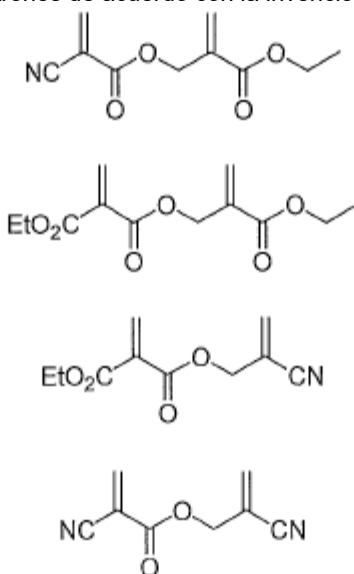
30

Se divulgan asimismo compuestos abarcados por la estructura general III



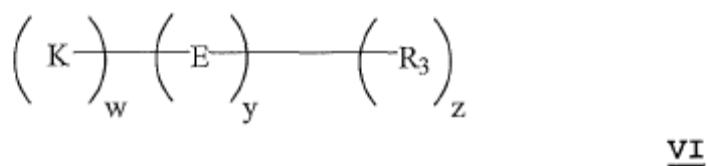
en la que X es un grupo aceptor de electrones (como por ejemplo CN, CO₂R, CO₂H, COCl, COR, COPO(OR)₂, COPOR₂, SO₂R, SO₃R o NO₂, en los que R es C₁₋₄) o F, D se seleccionan entre H, alquilo (como por ejemplo de uno a veinte átomos de carbono) o arilo (como por ejemplo de seis a veinte átomos de carbono), Z es una funcionalidad reactiva, n es 0 o 1 y g es 1. La funcionalidad reactiva de Z en la estructura III se puede seleccionar entre epóxidos, episulfuros, oxetanos, tioetanos, dioxolanos, dioxanos, isocianatos, maleimidas, oxazolinas, succinimidas, 2-cianoacrilatos, malonatos de metilideno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácidos carboxílicos y derivados de los mismos, cianoacetatos, malonatos de metileno, hidroxilos, silanos, siloxanos, titanatos o circonatos.

Las nuevas olefinas deficientes en electrones de acuerdo con la invención son:

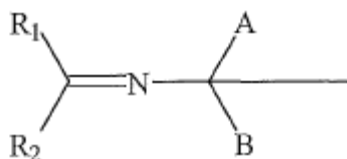


Para preparar dichos compuestos de acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar iminas abarcadas por la estructura VI o sales de iminio abarcadas por la estructura VII.

La imina abarcada dentro de la estructura VI es como se indica a continuación:



en la que K es



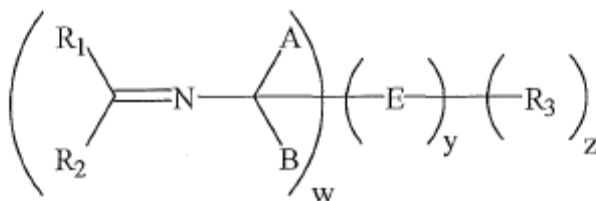
en la que, a este respecto, R_1 - R_2 se seleccionan cada uno de ellos independientemente entre hidrógeno, alqueno (como por ejemplo de dos a veinte átomos de carbono), o alquino (como por ejemplo de dos a veinte átomos de carbono); y A-B se seleccionan cada uno de ellos independientemente entre alquilo lineal, ramificado o cíclico (como por ejemplo de tres a veinte átomos de carbono) o alqueno (como por ejemplo de tres a veinte átomos de carbono) que pueden estar interrumpidos con heteroátomos o sustituidos por grupos funcionales, o A y B tomados juntos forman una estructura alquilo o alqueno cíclica o policíclica, que puede estar interrumpida con heteroátomos o sustituida por grupos funcionales;

E se selecciona entre un hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con o sin uno o más sustituyentes con contenido en nitrógeno unidos, un grupo heterocíclico, aromático u organosiloxano o una parte del mismo o una unión; y R_3 a este respecto se selecciona entre un grupo hidrocarburo, heterocíclico, aromático u organosiloxano o una unión;

w es 1-100; y es 1-100 y z es 0-100.

Cuando están presentes más de uno entre K, E o R_3 , cada uno de ellos se define independientemente del otro(s).

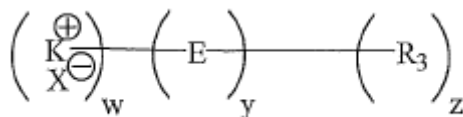
Más específicamente, la imina queda abarcada dentro de la estructura VIA, tal como se indica a continuación:



VIA

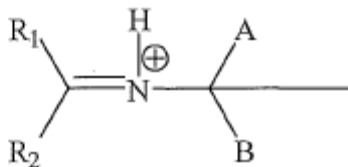
en la que al respecto R_1 - R_2 , A-B, E, R_3 , w, y así como z son como se han definido anteriormente.

La sal de iminio abarcada dentro de la estructura VII es como se indica a continuación:



VII

en la que K es



en la que, a este respecto, R_1 - R_2 se seleccionan cada uno de ellos independientemente entre hidrógeno, alqueno, o alquino; y A-B se seleccionan cada uno de ellos independientemente entre alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico que pueden estar interrumpidos con heteroátomos o sustituidos por grupos funcionales, o A y B tomados juntos forman una estructura alquilo o alqueno cíclica o policíclica que puede estar interrumpida con heteroátomos o sustituida por grupos funcionales;

E se selecciona entre un hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con o sin uno o más sustituyentes con contenido en nitrógeno unidos, un grupo heterocíclico, aromático u organosiloxano o parte del mismo o unión; y

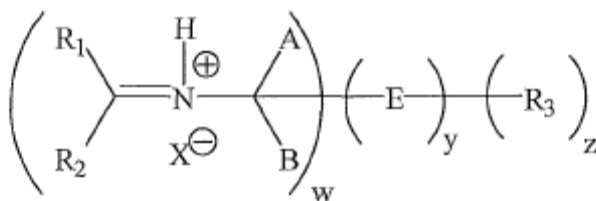
R_3 a este respecto se selecciona entre un grupo hidrocarburo, heterocíclico, aromático u organosiloxano o unión;

w es 1-100; y es 1-100 y z es 0-100; y

X es un anión.

Cuando están presentes más de uno entre K, E o R_3 , cada uno de ellos se define independientemente del otro(s).

Más específicamente, la sal de iminio está abarcada por la estructura VIIA como se indica a continuación:



VIIA

5 en la que, a este respecto R_1 - R_2 , A-B, E, R_3 , w, y, así como z y X son como se han definido anteriormente.

En algunos casos, la imina puede ser una imina que tiene una funcionalidad de sal onio, como por ejemplo una sal amonio o amina. En algunos casos, las iminas se pueden llamar "líquido iónico" (o "LI") o líquidos iónicos de tarea específica (o "TSIL" por sus siglas en inglés), tal como se explicará con mayor detalle más adelante. Igualmente, las sales iminio se pueden llamar "líquido iónico" (o "LI") o "líquido iónico de tarea específica" (o "TSIL", tal como se explicará con mayor detalle más adelante.

En los casos en los que la imina de estructura VI o la sal de iminio de estructura VII es particularmente estable en condiciones de temperatura ambiente, cuando está en presencia del precursor para la olefina deficiente en electrones, puede ser útil una modesta cantidad de calor para permitir que la reacción genere olefinas deficientes en electrones. La exposición a condiciones de temperatura elevada es particularmente deseable con sales de iminio de estructura VII.

La referencia a las figuras puede ser útil para apreciar mejor cómo se preparan las olefinas deficientes en electrones de la presente invención, descrita con mayor detalle a continuación y en la sección de Ejemplos que se ofrece más adelante.

Por lo tanto, como reactivo inicial, se presenta un compuesto de aldehído que tiene la estructura $R_3R_4C=O$, en la que R_3 es hidrógeno y R_4 es hidrógeno, vinilo o propargilo. El compuesto aldehído puede ser un aldehído de por sí o una fuente de un aldehído, como por ejemplo, aquella que produce un aldehído, como pueda ser un formaldehído, en condiciones de reacción apropiadas. El compuesto de aldehído en una realización deseable incluye formaldehído o una fuente del mismo, como por ejemplo paraformaldehído (véase FIG. 1), formalina, o 1,3,5-trioxano o vinilaldehídos como acroleína.

Un reactivo para dicho aldehído es una amina primaria. Son particularmente deseables las aminas primarias unidas a un carbono que no lleva protones alfa, como por ejemplo aminas primarias de t-alquilo. Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA lleva varios años distribuyendo en el mercado una serie de aminas primarias de t-alquilo, con el nombre comercial aminas PRIMENE.

Por ejemplo, las aminas primarias de t-alquilo distribuidas por Rohm and Haas incluyen PRIMENE 81-R y PRIMENE JM-T. Estas aminas primarias de t-alquilo de marca PRIMENE tienen cadenas alquilo muy ramificadas (representadas esquemáticamente mediante el símbolo de un círculo en las figuras para mayor facilidad) en los que el átomo de nitrógeno amino está unido directamente a un carbono terciario. Estas aminas primarias de t-alquilo consisten en mezclas de aminas isoméricas, consistiendo PRIMENE 81-R en una mezcla isomérica con ramificaciones de carbonos C_{12} - C_{14} y con un peso molecular promedio de 185 y consistiendo PRIMENE JM-T en una mezcla isomérica con ramificaciones de carbono de C_{16} - C_{22} y con un peso molecular promedio de 269.

PRIMENE MD, también conocido como mentanodiamina (1,8-diamino-p-mentano) o (4-amino- α,α -4-trimetil-ciclohexanometanamina, CAS No. 80-52-4), es una diamina acíclica primaria en la que ambos grupos amino están unidos a átomos de carbono terciarios. Al igual que otras aminas primarias de t-alquilo acíclicas, mentanodiamina es en cierto modo menos reactiva que las diaminas de cadena lineal similares. Otra PRIMENE más, PRIMENE TOA, tiene cadenas octilo terciarias y un peso molecular de 129. En los ejemplos que se exponen más adelante, se utiliza sal de iminio PRIMENE 81-R MSA formada en la reacción (2) de la FIG. 1.

Se hace reaccionar las iminas, ya lleven o no funcionalidad de sal amonio o ya estén fijadas o no a un soporte, con compuestos que contienen una unión metileno que tiene al menos uno, deseablemente dos, sustituyente(s) aceptores de electrones unidos. En la FIG. 2, que ilustra la esterificación de ácido cianoacético con acrilato de alfa hidroximetilo, se representa la preparación de un compuesto de metileno útil como precursor para una olefina deficiente en electrones. En estos compuestos, el sustituyente aceptor de electrones se selecciona entre nitrilo, ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, ácidos sulfónicos o sulfónicos o sus ésteres, cetonas, fosfocarbonilo o nitro. Se hace reaccionar dichos compuestos con sales de iminio, por ejemplo, tal como se representa en la FIG.3, para

formar olefinas deficientes en electrones nuevas. En una realización deseable, estos compuestos tienen dos o más sustituyentes aceptores de electrones, que pueden ser iguales o diferentes, tales como nitrilo y éster de ácido carboxílico, en este caso, un cianoacrilato. Naturalmente, la reactividad de estos compuestos depende en gran parte del grado de capacidad de aceptación de electrones del sustituyente en particular y del número de sustituyentes en el carbono de metileno activo.

La reacción para formar las nuevas olefinas deficientes en electrones puede tener lugar con o sin calentamiento o enfriamiento, dependiendo naturalmente de los reactivos específicos y de la escala de la reacción. Es posible que se produzca la descomposición de la fuente de formaldehído, p.ej. paraformaldehído, en condiciones de una temperatura suave hasta aproximadamente 70 °C, para liberar formaldehído *in situ* en el medio de reacción. Se puede alcanzar la temperatura a través de un elemento de calentamiento externo o internamente por el desprendimiento de calor que se pueda generar, dependiendo naturalmente de la identidad de los reactivos. Se deberá controlar la temperatura de la reacción, sin embargo, para acomodar cualquiera de dichos procesos exotérmicos.

El tiempo de reacción puede supervisarse en relación con la formación del producto de olefina deficiente en electrones nuevo deseado. Un espectrómetro de RMN H^1 es una herramienta particularmente útil al respecto. El período de reacción puede ser de tan solo 1 minuto, por ejemplo, o más prolongado o más corto dependiendo una vez más de la identidad de los reactivos específicos, la escala de reacción y si se introduce calor o se elimina de las condiciones de reacción.

Una vez que se forma, se puede aislar la olefina deficiente en electrones nueva por destilación directa al vacío de la mezcla de reacción o por congelación en una forma sólida y desprendiendo la fase líquida.

La nueva olefina deficiente en electrones puede estabilizarse durante el procedimiento de síntesis y/o aislamiento y también en el producto aislado para mejorar el período de validez. Entre los estabilizadores adecuados se incluyen paquetes de estabilizadores que pueden contener uno o más estabilizadores de radicales libres y estabilizadores ácidos.

Por ejemplo, entre los estabilizadores de radicales libres se incluyen hidroquinona, pirocatecol, resorcinol o derivados de los mismos, como por ejemplo, éter monoetílico de hidroquinona o fenoles como di-*t*-butilfenol o 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-*t*-butilfenol), bisfenol A, dihidroxidifenilmetano y fenoles estirenizados.

Entre los estabilizadores ácidos se incluyen por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido sulfónico, como ácidos metano, etano sulfónicos o superiores, ácido *p*-toluen sulfónico, ácido fosfórico o ácidos polifosfóricos, ésteres sililo de ácidos fuertes, como trialquil clorosilanos, dialquil diclorosilanos, alquil triclorosilanos, tetraclorosilano, ácidos trialquil sililsulfónicos, silil-toluen sulfonatos de trialquilo, sililsulfato de bis-triaquilo y ésteres de ácido trialquil sililfosfórico.

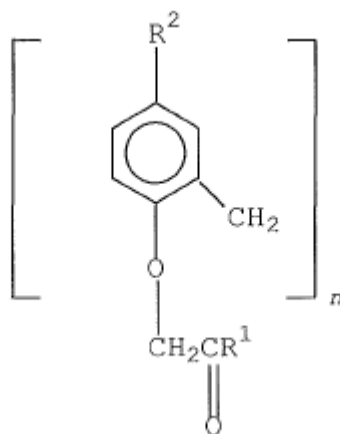
La cantidad de cualquiera de los estabilizadores utilizada para estabilizar la olefina deficiente en electrones preparada a través de los procesos de la invención es muy conocida entre las personas especializadas en la técnica y puede variar dependiendo de las propiedades de la composición resultante obtenida de la olefina deficiente en electrones formada de esta forma.

La presente invención proporciona también composiciones de los compuestos de estructuras tal como se definen en la reivindicación 1, junto con un paquete de estabilizadores que comprende al menos uno entre un estabilizador de radicales libres y un estabilizador aniónico y, opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados entre aceleradores del curado, espesantes, tixotropos, endurecedores, agentes para conferir resistencia o plastificantes.

Los aceleradores de curado que se pueden incluir en las olefinas deficientes en electrones de la invención para formar las composiciones de la invención incluyen calixarenos y oxacalixarenos, silano-coronas, éteres corona, ciclodextrinas, di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hidroxilados etoxilados y combinaciones de los mismos.

Se conocen muchos calixarenos y oxacalixarenos y están notificados en la bibliografía de patentes. Véase p.ej. las patentes estadounidenses No. 4.556.700, 4.622.414, 4.636.539, 4.695.615, 4.718.966 y 4.855.461.

Por ejemplo, en lo que se refiere a los calixarenos, son útiles aquellos que entran dentro de la siguiente estructura:

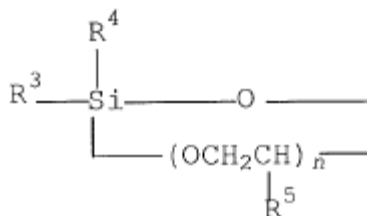


en la que, a este respecto R_1 es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R_2 es H o alquilo; y n es 4, 6 o 8.

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

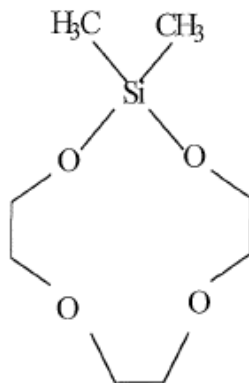
Se conocen multitud de éteres corona. Por ejemplo, entre los ejemplos de los que se pueden utilizar en el presente documento se incluyen 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, 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-oxigen-20-corona-7. Véase patente estadounidense No. 4.837.260 (Sato).

- 15 Las silano-coronas también son muy conocidas y están notificadas en la bibliografía. Por ejemplo, una silano-corona típica puede representarse con la siguiente estructura:

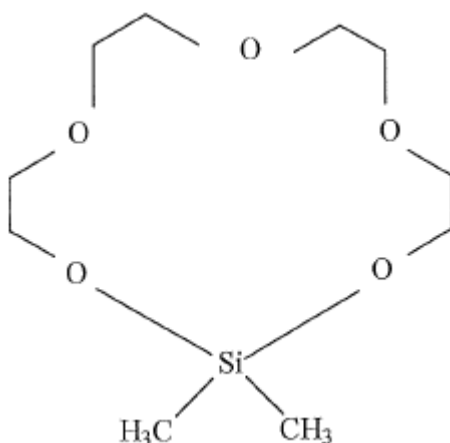


- 20 en la que, a este respecto, R_3 y R_4 son grupos orgánicos que no causan por sí mismos la polimerización del monómero de cianoacrilato, R_5 es H o CH_3 y n es un entero comprendido entre 1 y 4. Entre os ejemplos de grupos R_3 y R_4 adecuados se incluyen grupos R, grupos alcoxi, como por ejemplo grupos metoxi y ariloxi, como fenoxi. Los grupos R_3 y R_4 pueden contener halógeno u otros sustituyentes, siendo un ejemplo trifluoropropilo. Sin embargo, los grupos básicos, como amino, amino sustituido y alquiloamino, no son adecuados como grupos R_4 and R_5 .

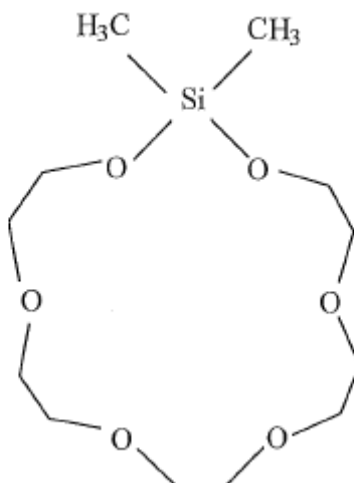
- 25 Entre los ejemplos específicos de compuestos de silano-corona útiles en las composiciones de la invención se incluyen:



- 30 dimetilsila-11-corona-4;



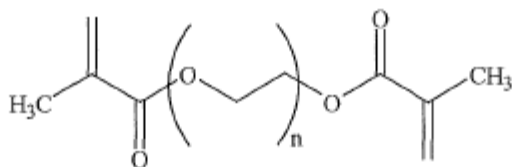
dimetilsila-14-corona-5;



5 y dimetilsila-17-corona-6. Véase p.ej. patente estadounidense No. 4.906.317 (Liu).

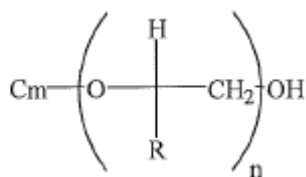
Se pueden utilizar muchas ciclodextrinas en relación con la presente invención. Por ejemplo, podrían ser opciones apropiadas, para su uso en el presente documento como el primer componente acelerador, las descritas y reivindicadas en la patente estadounidense No. 5.312.864 (Wenz), como derivados de grupo hidroxilo de una α -, β - o γ -ciclodextrina al menos parcialmente soluble en el cianoacrilato,.

Por ejemplo, entre los di(met)acrilatos de poli(etilen glicol) adecuados para su uso en el presente documento se incluyen aquellos que entran dentro de la siguiente estructura:



en la que n es mayor de 3, como por ejemplo dentro del intervalo de 3 a 12, siendo particularmente deseable que n sea 9. Más específicamente, entre los ejemplos se 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 los que el número (p.ej., 400) representa el peso molecular promedio de la porción glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato expresados como gramos/mol (es decir 400 g/mol). Un PEG DMA particularmente deseable es PEG 400 DMA.

Y como compuestos hidroxilados etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que se puedan emplear), se pueden seleccionar los apropiados entre aquellos que entran dentro de la siguiente estructura:



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

Entre los ejemplos de materiales que entran dentro de esta estructura disponibles en el mercado se incluyen los distribuidos con el nombre comercial DEHYDOL de Henkel KGaA, Dusseldorf, Alemania, como por ejemplo DEHYDOL 100.

Cuando se utiliza, el acelerador de curado deberá incluirse en las composiciones en una cantidad comprendida dentro del intervalo de 0,01% a 10 % en peso, siendo deseable el intervalo de 0,1 a 0,5 % en peso y siendo particularmente deseable 0,4 % en peso del total de la composición.

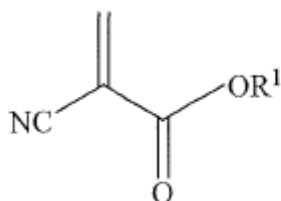
Se pueden incluir otros aditivos con las olefinas deficientes en electrones de la invención para formar las composiciones de la invención para conferir otras propiedades físicas como puedan ser una mejor resistencia al impacto, espesor (por ejemplo, polimetacrilato de metilo), tixotropía (por ejemplo, sílice ahumada), color y mejor resistencia a la degradación térmica [por ejemplo, compuestos de maleimida como N,N'-meta-fenilen bismaleimida (véase patente estadounidense No. 3.988.299 (Malofsky)), ciertos compuestos mono-, poli- o heteroaromáticos caracterizados por al menos tres sustituciones en un anillo aromático del mismo, siendo dos o más de ellas un grupo aceptor de electrones (véase patente estadounidense No. 5.288.794 (Attarwala)), ciertos compuestos quinoides (véase patente estadounidense No. 5.306.752 (Attarwala)), ciertos compuestos con contenido en azufre, como un sulfito anhidro, un sulfóxido, un sulfito, un sulfonato, un metanosulfonato o un p-toluensulfonato (véase patente estadounidense No. 5.328.944 (Attarwala)), o ciertos compuestos que contienen azufre, como sulfinato, un compuesto sulfinato naftosulfona cíclico sustituido con al menos un grupo aceptor de electrones fuerte que acepte electrones al menos tan fuertemente como nitro (véase patente estadounidense No. 5.424.343 (Attarwala)) y agentes alquilantes como policloruro de vinil bencilo, cloruro de 4-nitrobencilo y combinaciones de los mismos, agentes sililantes y combinaciones de los mismos (véase patente estadounidense No. 6.093.780 (Attarwala)). Por tanto, dichos aditivos se pueden seleccionar entre ciertos materiales ácidos (como ácido cítrico), agentes de tixotropía o gelificantes, espesantes, colorantes, potenciadores de la resistencia a la degradación térmica y combinaciones de los mismos. Véase, p.ej., la solicitud de patente estadounidense No. 11/119,703 y las patentes estadounidenses No. 5.306.752, 5.424.344 y 6.835.789.

Estos y otros aditivos se pueden utilizar en las composiciones de la invención individualmente en una cantidad comprendida entre 0,05 % y 20 %, como por ejemplo de 1 % a 15 %, deseablemente de 5 % a 10 % en peso, dependiendo naturalmente de la identidad del aditivo. Por ejemplo, y más específicamente, se puede utilizar ácido cítrico en las composiciones de la invención en una cantidad de 5 a 500 ppm, deseablemente de 10 a 100 ppm.

Naturalmente, el diseño molecular de las olefinas deficientes en electrones de la invención puede suponer que sea menos deseable incluir uno o más de estos aditivos en las olefinas deficientes en electrones de la invención para formar las composiciones de la invención.

La presente invención proporciona asimismo composiciones de los compuestos de la invención en combinación con un cianoacrilato, un malonato de metilideno o combinaciones de los mismos.

Más específicamente, el cianoacrilato utilizado en combinación con los compuestos de la invención es uno que entra dentro de la estructura IV:

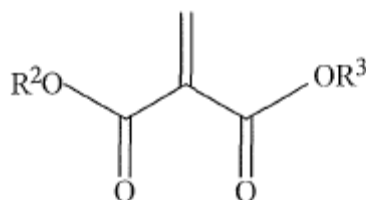


IV

en la que, a este respecto, R^1 se selecciona entre grupos alquilo de C_{1-16} , alcoxilalquilo, cicloalquilo, alqueno (como alilo), alquino, arilalquilo, arilo o haloalquilo.

El cianoacrilato de estructura IV se selecciona entre cianoacrilato de metilo, etil-2-cianoacrilato, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos de butilo, cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de β-metoxietilo y combinaciones de los mismos.

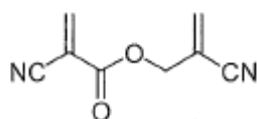
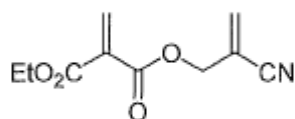
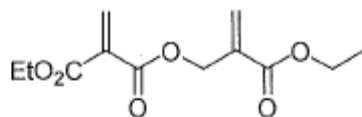
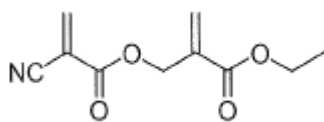
- 5 El malonato de metilideno utilizado en combinación con los compuestos de la invención es uno que entra dentro de la estructura V:



V

- 10 en la que, a este respecto, R₂ and R₃ se seleccionan cada uno de ellos independientemente entre grupos alquilo de C₁₋₁₆, alcoxialquilo, cicloalquilo, alquenilo, aralquilo, arilo, alilo o haloalquilo.

- 15 La presente invención proporciona además composiciones de los compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en combinación con un co- reactante, como por ejemplo uno seleccionado entre epóxidos (como epóxidos cicloalifáticos), episulfuros, oxetanos, tioetanos, dioxolanos, dioxanos, isocianatos, maleimidas, oxazolinas, (met)acrilatos, acrilamidas, cianoacrilatos, metilideno, malonatos o éteres vinílicos. Los compuestos de acuerdo con la presente invención incluyen:



- 25 Los ejemplos que se exponen a continuación sirven para ilustrar la presente invención.

Ejemplos

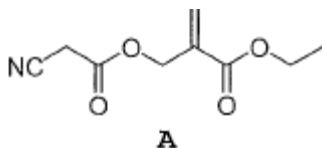
Ejemplo 1

- 30 Se preparó imina PRIMENE 81-R por reacción de amina PRIMENE 81-R con un equivalente estequiométrico de paraformaldehído y la eliminación del agua de condensación. Todas las iminas formadas fueron líquidos destilables y existieron en forma imina monomérica estable, tal como se confirmó por RMN H¹ 60 MHz (CDCl₃) 2H s (ancho) 7,45 ppm y FTIR (1650 cm⁻¹).

Ejemplo 2

- 40 Se preparó iminio PRIMENE 81-R-MSA a partir de imina PRIMENE 81-R añadiendo gota a gota con agitación ácido metano sulfónico a temperatura de baño de agua con hielo, para producir una sal de iminio amarillo pálido.

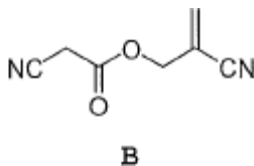
Ejemplo 3



Se añadió tolueno (150 ml) a una mezcla en agitación de ácido cianoacético (90 g, 1,05 moles), 2-hidroximetil acrilato de etilo (130 g, 1,0 mol), ácido p-toluen sulfónico (500 mg) e hidroquinona (200 mg), y se sometió a reflujo la mezcla a una temperatura de 150 °C para eliminar azeotrópicamente el agua.

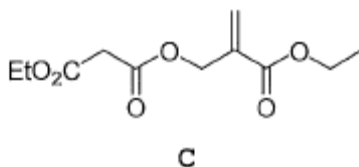
Después del enfriado, se lavó el producto de reacción sucesivamente con salmuera al 30 % y agua. Se secó la capa orgánica sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente con un evaporador rotatorio. Se purificó el producto de reacción bruto por destilación al vacío (120-126 °C/0,2 mbar), aislándose el éster de estructura A (102 g, 0,52 mol), en un rendimiento del 52 %. RMN H^1 (60 MHz, $CDCl_3$): δ 6,39 (s, 1 H), 5,89 (s, 1 H), 4,90 (s, 2 H), 4,28 (q, J = 6,0 Hz, 2 H), 3,50 (s, 2 H), 1,32 (t, J = 6,0 Hz, 3 H); FT-IR (película): 2983,3, 2935,3, 2264,3, 1753,6, 1719,7, 1640,0, 1448,3, 1368,2, 1310,3, 1177,0, 1027,1, 817,2 cm^{-1} ; CG/EM (EI) m/z (%): 198 (2) [$M^+ + H$], 152 (40), 129 (25), 101 (38), 85 (100), 83 (45), 68 (80).

Ejemplo 4



Se añadió a una solución en agitación de 2-hidroximetilacrilonitrilo (21 g, 0,25 moles) y ácido cianoacético (20,5 g, 0,24 moles) en THF seco (0,5 l), una solución de dicarbodiimida ("DCC") (51,6 g, 0,25 moles) en THF seco (100 ml) durante un período de tiempo de 30 minutos a una temperatura de 0 °C. Se agitó la mezcla de reacción durante toda la noche a temperatura ambiente y se eliminó por filtración el material sólido formado y se lavó con THF seco. Se eliminó el THF al vacío, se disolvió el residuo en dicloroetano y se pasó la solución a través de una capa de gel de sílice en un proceso instantáneo (200 g). Se purificó el producto obtenido adicionalmente por precipitación con éter dietílico desde esta solución en diclorometano proporcionando 30,5 gramos del éster B en un rendimiento de 81%. RMN H^1 (250 MHz, $CDCl_3$): δ 3,58 (s, 2H), 4,80 (m, 2H), 6,13 (m, 1 H), 6,19 (m, 1 H); RMN C^{13} (62,9 MHz, $CDCl_3$): δ 24,4, 64,7, 112,6, 116,0, 116,8, 135,0, 162,4.

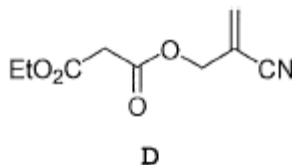
Ejemplo 5



Se añadió tolueno (50 ml) a una mezcla en agitación de malonato de monoetilo (5,1 g, 38,6 mmoles), 2-hidroximetil acrilato de etilo (5,02 g, 3,86 mmoles), PTSA (50 mg) e hidroquinona (50 mg), y se sometió a reflujo la mezcla a una temperatura de 150 °C para eliminar azeotrópicamente el agua.

Después del enfriamiento, se lavó el producto de reacción sucesivamente con salmuera al 30 % y agua y se secó la capa orgánica sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente con un evaporador rotatorio. Se purificó el producto de reacción bruto por destilación al vacío (98-100 °C/0,1 mbar) y se aisló el éster, C en un rendimiento de 80%. RMN H^1 (60 MHz, $CDCl_3$): δ 6,36 (s, 1H), 5,87 (s, 1 H), 4,89 (s, 2 H), 4,05-4,41 (m, 4 H), 3,43 (s, 2 H), 1,19-1,42 (m, 6 H); FTIR (película): 2984,7, 2908,6, 1735,3 (ancho), 1640,5, 1513,6, 1447,6, 1332,2, 1145,4, 1031,7, 817,2 cm^{-1} ; CG/EM (EI) m/z (%): 245 (2) [$M^{++} + H$], 226 (2), 199 (20), 153 (20), 129 (70), 115 (100), 101 (40), 85 (45), 43 (65).

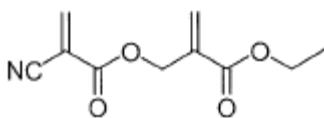
Ejemplo 6



Se añadió tolueno (50 ml) a una mezcla en agitación de malonato de monoetilo (10,18 g, 77 mmoles), 2-hidroximetil acrilonitrilo de etilo (7,67 g, 92 mmoles), H_2SO_4 conc. (3 gotas) e hidroquinona (1,0 g), y se sometió a reflujo la mezcla a una temperatura de 150 °C para eliminar azeotrópicamente el agua.

Después del enfriamiento, se lavó el producto de reacción sucesivamente con 30 % de salmuera y agua y se secó la capa orgánica sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente con un evaporador rotatorio. Se purificó el producto de reacción en bruto por destilación al vacío (86-88 °C/0,05 mbar) y se aislaron 7,5 g, 38 mmoles del éster D en un rendimiento de 49%. RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3): δ 6,10 (s, 2 H), 4,75 (s, 2 H), 4,20 (q, J = 6,6 Hz, 2 H), 3,47 (s, 2 H), 1,34 (t, J = 6,6 Hz, 3 H); FT-IR (película): 3118,1, 2986,9, 2909,0, 2230,0, 1736,0, 1629,3, 1447,3, 1371,1, 1147,8, 1033,0, 959,6 cm^{-1} ; CG/EM (EI) m/z (%): 197 (2) [M^+], 170 (40), 152 (100), 125 (10), 115 (50), 107 (15), 87 (25), 79 (45), 66 (90), 53 (40), 43 (60).

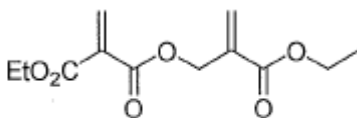
Ejemplo 7



E

Se añadieron 10 mg de hidroquinona a una mezcla en agitación de iminio PRIMENE 81-R -MSA (5,86 g, 20 mmoles) y cianoacetato A (g, 20 mmoles) y se desgasificó durante un período de tiempo de 5 minutos a temperatura ambiente. Inmediatamente después, se destiló al vacío la mezcla en agitación desgasificada (0,2 mbar) a una temperatura de 200 °C. Se recogió el éster cianoacrilato E como un aceite incoloro (60 % pureza por CG, 36% rendimiento). RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3): δ 7,01 (s, 1 H), 6,58 (s, 1 H), 6,36 (s, 1 H), 5,88 (s, 1 H), 4,95 (s, 1H), 4,27 (q, J = 6,6 Hz, 2 H), 1,30 (t, J = 6,6 Hz, 3 H); FT-IR (película): 3125,4 (C=C), 2937,7, 2875,0, 2238,3 (CN), 1723,8 (b, s, CO), 1641,6 (C=C), 1389,2, 1310,6, 1155,5, 1026,7, 803,6 cm^{-1} .

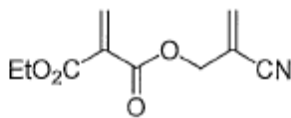
Ejemplo 8



F

Se añadieron 10 mg de hidroquinona a una mezcla en agitación de iminio PRIMENE 81-R -MSA (2,93 g, 10 mmoles) y el triéster C (2,44 g, 10 mmoles), y se desgasificó durante un período de tiempo de 5 minutos a temperatura ambiente. Inmediatamente después, se destiló al vacío la mezcla en agitación desgasificada (0,1 mbar) a una temperatura de 200 °C. Se recogió el triéster F como un aceite incoloro (1,7 g, 110-120 °C/0,1 mbar, 43 % pureza por CG, 28% rendimiento). CG/EM indica que la muestra es una mezcla de monómero y acetato (1:1,3); RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3): δ 6,51 (s, 1 H), 6,34 (s, 2 H), 5,86 (s, 1 H), 4,94 (s, 1 H), 4,39-4,04 (m, 4 H), 1,42-1,18 (m, 6 H); FT-IR (película): 2984,0, 2908,7, 1731,5, 1640,6, 1400,5, 1330,5, 1272,1, 1191,5, 1144,1, 1029,3, 813,1 cm^{-1} .

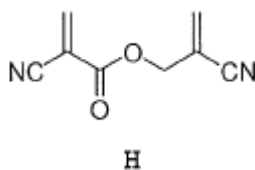
Ejemplo 9



G

Se añadieron 10 mg de hidroquinona a una mezcla en agitación de iminio PRIMENE 81-R -MSA (2,93 g, 10 mmoles) el diéster nitrilo D (1,97 g, 10 mmoles), y se desgasificó durante un período de tiempo de 5 minutos a temperatura ambiente. Inmediatamente después, se destiló al vacío la mezcla en agitación desgasificada (0,1 mbar) a una temperatura de 200 °C. Se recogió el diéster nitrilo G como un aceite incoloro (1,7 g, 94-104 °C/0,25-0,35 mbar, 80% pureza por CG, 65% rendimiento). RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3): δ 6,62 (s, 2 H), 6,12 (s, 2 H), 4,81 (s, 2 H), 4,26 (q, J = 6,0 Hz, 2 H), 1,33 (t, J = 6,0 Hz, 3 H); FT-IR (película): 3118,4, 2985,8, 2229,9, 1736,1, 1628,7, 1407,3, 1371,9, 1331,0, 1191,8, 1030,2, 805,9 cm^{-1} .

Ejemplo 10



Se añadieron 10 mg de hidroquinona a una mezcla en agitación de iminio PRIMENE 81-R -MSA (2,93 g, 10 mmoles) y el éster dinitrilo B (1,50 g, 10 mmoles), y se desgasificó durante un período de tiempo de 5 minutos a temperatura ambiente. Inmediatamente después, se destiló al vacío la mezcla en agitación desgasificada (0,2 mbar) a una temperatura de 200 °C. Se recogió el éster dinitrilo K como un aceite incoloro (0,96 g, 140-160 °C/0,2-0,3 mbar, 43 % de pureza por RMN, 25 % rendimiento). Se determinó que la muestra contenía 2-hidroximetil acrilonitrilo. RMN H^1 (60 MHz, $CDCl_3$): δ 7,04 (s, 1 H), 6,64 (s, 1 H), 6,12 (s, 2 H), 4,82 (s, 2 H); FT-IR (película): 3124,9, 2960,9, 2874,6, 2229,5, 1745,0, 1678,1, 1528,9, 1284,3, 1177,4, 955,0, 802,5 cm^{-1} .

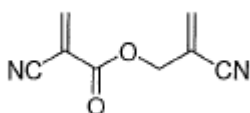
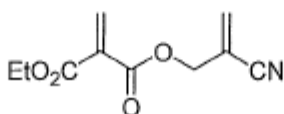
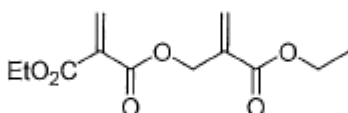
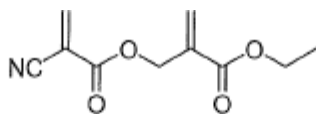
La tabla que se presenta a continuación muestra el producto intermedio de partida, la olefina deficiente en electrones resultante, la pureza de la olefina deficiente en electrones obtenida y el rendimiento en que se obtuvieron algunas de las olefinas deficientes en electrones antes descritas.

Tabla

Producto intermedio	Olefina deficiente en electrones	Pureza por CG (%)	Rendimiento (%)
		60	36
		43	28
		80	65
		43	25

REIVINDICACIONES

1. Compuestos seleccionados del grupo que consiste en:

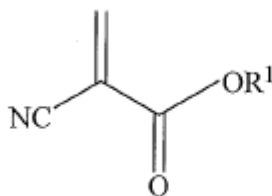


2. Una composición que comprende:

- (a) uno o más compuestos de la reivindicación 1;
- (b) un paquete de estabilizadores que comprende al menos uno entre un estabilizador de radicales libres y un estabilizador aniónico.

3. La composición de la reivindicación 2, que comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en aceleradores de curado, espesantes, tixotropos, endurecedores, agentes para conferir resistencia térmica y plastificantes.

4. La composición de la reivindicación 2, que comprende además un cianoacrilato dentro de la estructura IV:

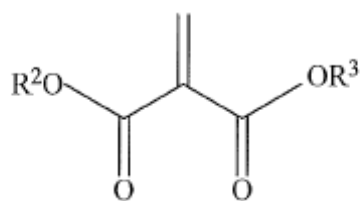


IV

en la que R¹ se selecciona entre grupos alquilo C₁₋₁₆, alcoxilalquilo, cicloalquilo, alquenoilo, alquinoilo, arilalquilo, arilo, alilo y haloalquilo.

5. La composición de la reivindicación 4, en la que el cianoacrilato se selecciona entre cianoacrilato de metilo, etil-2-cianoacrilato, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos de butilo, cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de β-metoxietilo y combinaciones de los mismos.

6. La composición de la reivindicación 2, que comprende además un malonato de metilideno dentro de la estructura V:

**V**

en la que R² y R³ se seleccionan cada uno de ellos independientemente entre grupos alquilo C₁₋₁₆, alcoxialquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilalquilo, arilo, alilo y haloalquilo.

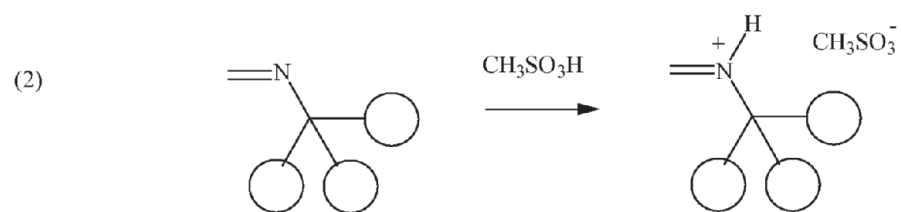
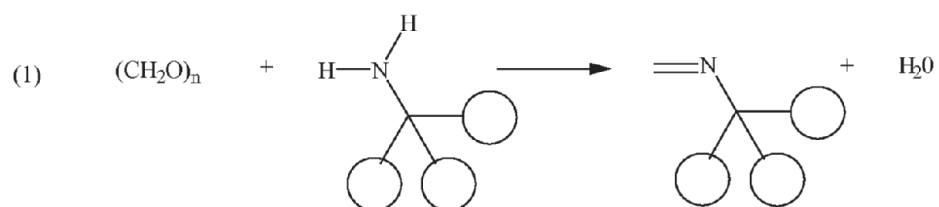
5

7. La composición de la reivindicación 2, que comprende además un co-reactante.

8. La composición de la reivindicación 7, en la que el co-reactante es un miembro seleccionado del grupo que consiste en epóxidos, episulfuros, oxetanos, tioetanos, dioxolanos, dioxanos, isocianatos, maleimidas, oxazolinas (met)acrilatos, acrilamidas, cianoacrilatos, malonatos de metilideno y éteres vinílicos.

10

FIG. 1



$n > 1$; y  es normalmente hidrocarburo ramificado

FIG. 2

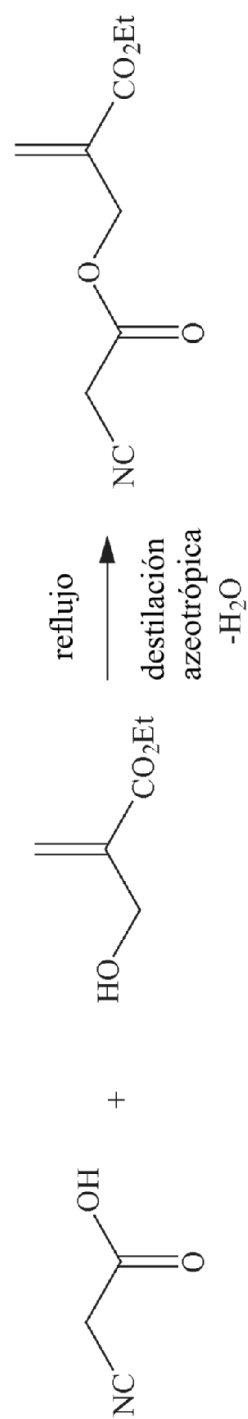


FIG.3

