

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 535**

51 Int. Cl.:

C08F 265/02 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2009 PCT/EP2009/064000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2011 WO11047738**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2009 E 09745009 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2491064**

54 Título: **Composición de base acuosa adecuada para uso en aplicaciones de fijación de roscas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WROBEL, PETER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 647 535 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

Composición de base acuosa adecuada para uso en aplicaciones de fijación de roscas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de base acuosa adecuadas para uso en aplicaciones de fijación de roscas que comprenden: a) por lo menos un grupo carboxilo que contiene (co) polímero; b) por lo menos un monómero A polimerizable que contiene un grupo aciloilo; c) por lo menos un compuesto B polimerizable que contiene por lo menos dos grupos aciloilo; d) por lo menos un iniciador de radicales libres encapsulado; y e) agua. Significativamente, la composición de base acuosa de la invención esta preferiblemente sustancialmente libre de disolventes orgánicos volátiles.

Las composiciones de base acuosa de la invención se pueden utilizar para sellar o bloquear partes de ingeniería, particularmente partes intercaladas tales como sujetadores, más particularmente sujetadores roscados tal como tuercas, pernos, tornillos, clavos roscados, o partes tales como uniones de tubos que pueden ser ajustadas por rosca o deslizamiento.

20 Breve descripción de la tecnología relacionada

Se conocen composiciones que son adecuadas para uso en aplicaciones de fijación de roscas.

Dichas composiciones encuentran uso en muchas aplicaciones. En general las composiciones se utilizan para bloquear roscas de interengranaje juntas. La composición se coloca en general en uno o ambos sujetadores que tienen roscas de tornillo de interengranaje recíproco.

Cuando las partes se enroscan juntas utilizando las roscas de tornillo la composición actúa para bloquear las roscas en la posición de interengranaje deseada.

30 En general, las aplicaciones en las que las composiciones en base acuosa de la presente invención se utilizan incluyen cualquier aplicación en donde se desea bloquear roscas de tornillo juntas de tal manera que los componentes que se enrosquen no se desenganchen involuntariamente, por ejemplo, debido a vibración u otras fuerzas. Dichas aplicaciones incluyen uso en la construcción de automóviles, etcétera.

35 Las composiciones que se han utilizado se deben aplicar al momento de enroscar un componente en otro cuando la composición permanece sustancialmente líquida antes de curado.

Dichas composiciones incluyen composiciones anaeróbicamente curables.

40 En la Patente Estadounidense 4,059,136 se describe una composición preaplicada, en el que se aplican dos depósitos físicamente separados a la parte roscada. Luego se aplica un recubrimiento de cubierta sobre los depósitos.

45 La Patente Europea No. 0 077 659 (Thompson) describe un fluido polimerizable preaplicado para sellar y bloquear partes de ingeniería. La composición tiene dos mecanismos para curar y tienen lugar dos reacciones de curado. El primer mecanismo es un curado por luz UV. Se dispersa un opacificante en el fluido de tal manera que el fluido se vuelve sustancialmente opaco a la radiación. Después que se aplica el fluido al componente se expone a radiación UV luego del cual se forma un recubrimiento, creando una capa de superficie que es una corteza seca, sin pegajosidad. El fluido subcutáneo no se afecta por la radiación y permanece en un estado líquido en general.

50 Cuando el componente se enrosca en otro la capa superficial se rompe y se inicia la segunda polimerización (tal como, una polimerización de adición de radicales libres) y tiene lugar la segunda reacción de curado. El segundo mecanismo de polimerización actúa para bloquear las roscas juntas.

55 En Thompson, solamente se forma una capa en la primera polimerización y el resto de la composición permanece fluida por debajo de la capa. Por lo tanto, existe un riesgo de que, durante el manejo de las partes de ingeniería recubiertas, la capa se pueda interrumpir y pueda escapar la composición de fluido.

60 La Patente Europea No. 0 548 369 (otorgada a Usami) describe una composición de adhesivo preaplicada para aplicación a las caras de contacto con rosca de un elemento de tornillo tal como un tornillo. La composición comprende un aglutinante de fotoendurecimiento en el que se dispersa una composición secundaria curable. La composición secundaria curable incluye un monómero de/ activador/iniciador reactivo microencapsulado.

65 El documento WO2004/024841 A2 (otorgado a Haller) describe composiciones curables para aplicación a un artículo con rosca. La composición comprende una dispersión de componentes de un primer mecanismo de curado que comprende: (a) un componente de monómero funcional de (met) acrilato; (b) un componente de oligómero funcional

de (met) acrilato; y (c) un componente fotoiniciador; y (ii) componentes de un segundo mecanismo de curado que comprende: (e) un componente amina; y (f) un componente de resina epoxi encapsulado; junto con un componente espesante. El componente fotoiniciador es adecuado luego de irradiación de la composición para alcanzar un primer curado a través de la profundidad de la composición aplicada a un artículo roscado de tal manera que se forma una matriz de aglutinante con los componentes del segundo mecanismo de curado disperso a través de la matriz.

Las composiciones mencionadas anteriormente del estado de la técnica todas comprenden una cantidad significativa de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Recientemente se han desarrollado asuntos regulatorios y ambientales sobre el uso de VOC en composiciones de fijación de rosca debido a exposición crónica o repetida de estos compuestos lo cual puede provocar problemas de salud.

El documento US583520 describe una composición curable, que tiene una utilidad para elementos enganchables de fijación de roscas de un sujetador mecánico roscado, que comprende (i) un (met) acrilato de silicona reactivo emulsificado en un medio acuoso y (ii) iniciador de peróxido microencapsulado disperso en (i).

El documento US2006/0073334 describe un sistema de curado encapsulado para composiciones curables que comprenden un material portador, un material de curado contenido en dicho material portador, y una capsula de polímeros que encierra dicho material portador en el que el material portador es un material sintético o natural o composición que es substancialmente libre de fluir en la ausencia de fuerzas externas y/o temperaturas elevadas.

El documento WO2007/018736 describe una composición adhesiva curable encapsulada. La composición adhesiva permite la formación de una composición reactiva de capa delgada de microcápsulas y un curado de dos partes. La composición adhesiva comprende una primera población de microcápsulas que encierran un monómero y un material de curado de primera parte que comprende un iniciador. La composición adhesiva comprende adicionalmente un material de curado de segunda parte. El material de curado de segunda parte comprende un activador y un catalizador. Por lo menos el activador del curado de segunda parte se encapsula preferiblemente en la segunda población de microcápsulas. El catalizador y la segunda población de microcápsulas se pueden dispersar en un material aglutinante, junto con la primera población de microcápsulas.

El documento EP0952198 describe una composición de adhesivo para uso en precubrir un elemento de tornillo o similar, que comprende: (A) una solución de suspensión que comprende una mezcla de: (A1) uno o más aceleradores de polimerización; (A2) uno o más compuestos que tienen por lo menos un enlace doble polimerizable en un terminal del mismo o en una cadena lateral del mismo; (A3) una o más sustancias ácidas, que se vuelven ácidas después de disolverse en agua; y (A4) un aglutinante acuoso que tiene una capacidad de emulsificación y que es insoluble en agua mediante la sustancia ácida (A3); y (B) microcápsulas que contienen uno o más iniciadores de polimerización.

El documento WO00/01767 describe una composición anaerómicamente curable útil como una composición de sellante o fijadora de roscas preaplicada. Esta composición es una emulsión acuosa o dispersión de (a) por lo menos un monómero polimerizable (met) acrílico presente en cantidades de 4-15% en peso de la composición total; (b) un aglutinante dispersable o soluble en agua; y (c) una cantidad efectiva de un iniciador de radicales libres aislado en la emulsión o dispersión del monómero polimerizable.

Por lo tanto, sería deseable reducir la cantidad de compuestos orgánicos volátiles en las composiciones de fijación de rosca sin sacrificar otras propiedades tales como su desempeño de fijación de rosca y su aplicabilidad amigable con el usuario.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición en base acuosa adecuada para sellar o recubrir sujetadores roscados y para fijación de roscas de artículos recíprocamente roscados.

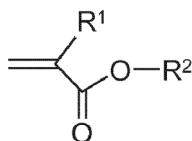
Una composición en base acuosa que comprende:

a) por lo menos un grupo carboxilo que contiene (co) polímeros

en el que el grupo carboxilo que contiene los (co) polímeros está compuesto de entre 10 a 99 mol % de uno o más grupos carboxilo que contienen monómeros etilénicamente insaturados, y de 1 a 90 mol % de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo

y en el que adicionalmente dicho grupo carboxilo que contiene monómeros etilénicamente insaturado se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido citracónico, y dicho monómero etilénicamente insaturado, que no contiene ningún grupo carboxilo, se selecciona de compuestos vinil aromáticos;

b) por lo menos un monómero polimerizable que contiene un grupo acrililo y se selecciona de ésteres acrílicos de la fórmula (I),



Fórmula (I)

5 en el que R¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂ y R² selecciona de alquilo C₅₋₅₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₅₋₅₀, alquenilo C₅₋₅₀ o alquinilo C₅₋₅₀;

10 c) por lo menos un compuesto B polimerizable que contiene por lo menos dos grupos acrililo;

d) por lo menos un iniciador de radicales libres encapsulado; y

e) agua.

15 La composición en base acuosa de la invención se utiliza preferiblemente en un proceso de múltiples etapas. En una primera etapa dicha composición se aplica a por lo menos una parte de un sujetador. A temperaturas de 15 °C hasta 120 °C la composición en base acuosa se seca luego de lo cual se forma un recubrimiento seco y no pegajoso sobre la superficie del sujetador.

20 En una segunda etapa se cura el recubrimiento seco y no pegajoso al enganchar la rosca del sujetador recubierto con la rosca recíproca de un receptor para formar un artículo roscado recíprocamente, en el que las roscas del artículo roscado recíprocamente se unen mediante el producto curado de la composición en base acuosa de la presente invención. El proceso de curado se activa mediante ruptura de microcápsulas que resultan en interacción de los componentes polimerizables de la composición en base acuosa con un iniciador de radicales libres, que se libera de las microcápsulas.

A este respecto, la invención proporciona un sujetador recubierto que se obtiene mediante un proceso, que comprende las etapas de:

30 a) proporcionar un sujetador, preferiblemente un sujetador roscado;

b) aplicar en por lo menos una parte del sujetador una composición en base acuosa de la presente invención;

35 c) secar el sujetador a temperaturas de 15 °C a 120 °C para formar un sujetador recubierto.

Objetos adicionales de la presente invención son artículos roscados recíprocamente que tienen sus roscas respectivas unidas juntas mediante el producto curado de la composición en base acuosa de la presente invención y un método para sellar y fijar en forma roscada un artículo roscado recíprocamente, en el que dicho método comprende las etapas de:

40 a) aplicar a por lo menos una parte del sujetador roscado una composición en base acuosa de la presente invención;

b) secar el sujetador roscado a temperaturas de 15 °C a 120 °C para formar un sujetador recubierto;

45 c) enganchar la rosca del sujetador cubierto con una rosca recíproca de un receptor para formar un artículo roscado, recíprocamente en el que las roscas del artículo roscado recíprocamente se unen mediante el producto curado de una composición en base acuosa de la presente invención.

50 Otro objeto de la presente invención es el uso de una composición en base acuosa de la invención para sellar o recubrir sujetadores roscados y/o artículos roscados recíprocamente de fijación de roscas.

Descripción detallada de la presente invención

En un aspecto particular la presente invención proporciona

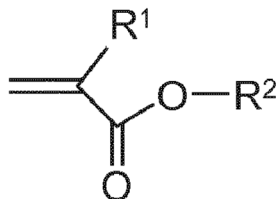
55 Una composición en base acuosa que comprende:

a) por lo menos un (co) polímero que contiene un grupo carboxilo

en el que el (co) polímero que contiene el grupo de carboxilo está compuesto de 10 a 99 mol % de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos carboxilo, y de 1 a 90 mol % de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo

5 y el que adicionalmente dicho grupo carboxilo que contiene monómeros etilénicamente insaturados se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido citracónico, y dicho monómero etilénicamente insaturado, que no contiene ningún grupo carboxilo, se selecciona de compuestos vinil aromáticos;

10 b) por lo menos un monómero A polimerizable que contiene un grupo aciloilo y que se selecciona de ésteres acrílicos de la fórmula (I),



Fórmula (I)

15 en el que R¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂ y R² se selecciona de alquilo C₅₋₅₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₅₋₅₀, alqueno C₅₋₅₀ o alquino C₅₋₅₀:

c) por lo menos un compuesto B polimerizable que contiene por lo menos dos grupos aciloilo:

20 d) por lo menos un iniciador de radicales libres encapsulado: y

e) agua.

25 Como se utiliza en la presente invención el término "composición en base acuosa" se refiere a una composición, que comprende por lo menos 10 % en peso de agua, con base en la cantidad total de la composición de la invención. La composición en base acuosa de la presente invención también comprende cantidades menores de otros disolventes, tal como disolventes miscibles en agua, como alcoholes.

30 No obstante se prefiere que la composición en base acuosa de la presente invención este sustancialmente libre o completamente libre de disolventes orgánicos volátiles, en el que el término "sustancialmente libre" se refiere a una composición que comprende, con base en la cantidad total de la composición, menos del 1 % en peso, preferiblemente menos de 0.5% en peso y más preferiblemente menos que 0.1% en peso de uno o más disolventes volátiles orgánicos.

35 La viscosidad de la composición en base acuosa de la invención está preferiblemente en el rango de 30 mpas a 30000 mpas, más preferiblemente en el rango de 300 mpas a 20000 mpas cuando se mide mediante un viscosímetro de placa y cono (índice de corte 129 s⁻¹) a una temperatura de 22 °C.

40 La composición en base acuosa de la presente invención se puede almacenar para uso en un formato de una parte o de dos partes. Cuando se formula como una composición de dos partes, una parte de la composición puede comprender los componentes a), b) y c) y una segunda parte contendrá usualmente el componente d).

45 Debido a la encapsulación del iniciador de radical libre, la composición en base acuosa de la invención se puede formular preferiblemente como una composición de una parte, que es fácil de manejar y exhibe alta estabilidad de almacenamiento.

Componente a) (co) polímero que contienen grupo carboxilo

50 Se utiliza el (co) polímero que contiene por lo menos un grupo carboxilo como un componente aglutinante soluble en agua o que se puede dispersar en agua en la composición en base acuosa de la presente invención.

Los (co) polímeros que contienen grupos carboxilo de la presente invención se diseñan para disolverse o hincharse cuando revitalizan con una base. Dicha disolución o inflamación lleva la composición en base acuosa a la viscosidad deseada. Normalmente se experimenta neutralización completa es aproximadamente pH 8.0.

55 El peso molecular promedio ponderado preferido de por lo menos un (co) polímero que contiene está en rango de 1.000 g/mol a 500.000 g/mol y más preferiblemente en el rango de 3000 g/mol a 200.000 g/mol, como se determina mediante Cromatografía de permeación de gel (GPC) utilizando un estándar de poliestireno. Si el peso molecular del

(co) polímero que contiene el grupo carboxilo es menor de 1.000 g/mol, la función de unión del (co) polímero se puede reducir significativamente.

5 (co) polímeros que contienen el grupo carboxilo adecuados incluyen polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea de entre -20 °C a 50 °C, preferiblemente de entre -10 °C a 40 °C. La temperatura de transición vítrea se puede medir mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC).

Como se utiliza en la presente invención el término (co) polímeros se refiere a homopolímero o copolímero.

10 Un homopolímero que contiene un grupo carboxilo se puede obtener al polimerizar un grupo carboxilo que contiene monómeros etilénicamente insaturados.

15 Un copolímero que contiene un grupo carboxilo se puede obtener mediante copolimerización de por lo menos un grupo carboxilo que contiene monómeros etilénicamente insaturados y por lo menos un monómero etilénicamente insaturado, que no contiene ningún grupo carboxilo.

20 Por supuesto, mezclas de diferentes monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos carboxilo diferentes y/o mezclas de diferentes monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo, se pueden utilizar para obtener los copolímeros que contienen grupos carboxílicos de la presente invención.

25 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos carboxilo incluyen: ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido alfa-cloroacrilico y ácido cinámico; ácidos dicarboxílicos insaturados (ácidos anhídridos) tales como ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido de ácido citracónico y ácido mesacónico; Ácidos carboxílicos polivalentes insaturados trivalentes o de mayores valencias (ácidos anhídridos); mono(2-acriloiloxietil) ésteres o mono(2-acriloiloxietil) ésteres de un ácido dicarboxílico de polimerizable tal como mono(2-acriloiloxietil) succinato, mono(2-metilacriloiloxietil), mono(2-acriloiloxietil) eftalato y mono (2-metilacriloiloxietil eftalato), y ω -carboxipolicaprolactona mono acrilato y ω -carboxipolicaprolactona monometacrilato. Estos monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos carboxilo se pueden utilizar individualmente o en combinación con dos o más de ellos.

35 Ejemplos de monómero etilénicamente insaturados, que no contiene ningún grupo carboxilo, incluyen compuestos vinil aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, o-viniltolueno, m-viniltolueno, p-viniltolueno, p-cloroestireno, o-metoxiestireno, m-metoxiestireno, p-metoxiestireno, indeno, p-vinilbencil metil éter, p-vinilbencil glicidil éter; y dienos conjugados alifáticos tales como 1, 3-butadieno, isopreno y cloropreno. Estos monómeros etilénicamente insaturados se pueden utilizar individualmente o en combinación con dos o más de ellos.

40 En particular, es deseable que por lo menos un (co) polímero que contiene grupos carboxilo sea un copolímero que este compuesto de 10 a 99 % en mol, preferiblemente de 20 a 95 % en mol y más preferiblemente de 50 a 90 % en mol de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos carboxilo, y de 1 a 90 mol, preferiblemente de 5 a 80 % en mol y más preferiblemente de 10 a 50 % en mol de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo.

45 En una realización preferida de la presente invención el monómero etilénicamente insaturado que contiene el grupo carboxilo mencionado anteriormente se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, y ácido citracónico y el monómero etilénicamente insaturado mencionado anteriormente, que no contiene ningún grupo carboxilo, se selecciona de compuestos vinil aromáticos, tal como estireno.

50 El (co) polímero que contiene grupo carboxilo o mezclas de diferentes (co) polímeros que contienen grupos carboxilos se pueden utilizar en una cantidad de 15 a 40 % peso, preferiblemente en una cantidad de 20 a 35 % en peso, y más preferiblemente en una cantidad de 25 a 30 % en peso, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa de la presente invención.

55 En otra realización preferida de la presente invención se proporciona por lo menos un (co) polímero que contiene un grupo carboxilo como una dispersión o emulsión en base acuosa. Preferiblemente dicha dispersión o emulsión en base acuosa comprende agua como el único disolvente y es sustancialmente libre de disolventes orgánicos volátiles. Con base en la cantidad total de emulsión o dispersión, el contenido de sólidos varía preferiblemente de 45 a 65 % en peso, tal como de 48 a 58 % en peso.

Las emulsiones o dispersiones en base acuosa preferidas se seleccionan de emulsiones acrílicas, emulsiones de estireno/acrílico o mezclas de las mismas.

65 Ejemplos de emulsiones acrílicas incluyen poli (alquil metacrilato-alquil acrilato), poli (alquil metacrilato-aril acrilato), poli (aril metacrilato-alquil acrilato), poli (alquil metacrilato- ácido acrílico), y poli (alquil acrilato-acrilonitrilo- ácido

acrílico). La emulsión puede contener una resina tal como poli(metil metacrilato-butadieno), poli(etil metacrilato-butadieno), poli(propil metacrilato-butadieno), poli(butil metacrilato-butadieno), poli(metil acrilato-butadieno), poli(etil acrilato-butadieno), poli(propil acrilato-butadieno), poli(butil acrilato-butadieno), poli(metil metacrilato-isopreno), poli(etil metacrilato-isopreno), poli(propil metacrilato-isopreno), poli(butil metacrilato-isopreno), poli(metil acrilato-isopreno), poli(etil acrilato-isopreno), poli(propil acrilato-isopreno), poli(butil acrilato-isopreno).

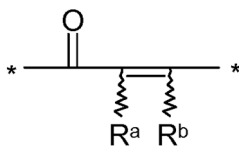
Ejemplos de emulsiones de estireno/acrílicas incluyen poli (estireno-alquil acrilato), poli(estireno-1,3-dieno), poli (estireno-alquil metacrilato), poli(estireno-alquil acrilato-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-ácido acrílico), poli(estireno-alquil metacrilato-ácido acrílico), poli(estireno-alquil acrilato-acrilonitrilo-ácido acrílico), y poli(estireno-1,3-dieno-acrilonitrilo-ácido acrílico). La emulsión puede contener una resina tal como poli(estireno-butadieno), poli(metilestireno-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli (estireno-propil acrilato), poli (estireno-butil acrilato), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-butadieno-acrilonitrilo- ácido acrílico), poli(estireno-butil acrilato-ácido acrílico), poli(estireno-butil acrilato-ácido metacrílico), poli(estireno-butil acrilato-acrilonitrilo), poli(estireno-butilacrilato-acrilonitrilo-ácido acrílico).

Ejemplos de emulsiones en base acuosa específicas o dispersiones adecuadas para uso aquí incluyen Acrysol ASE-60, ASE-75 y ASE-95NP, Acusol 810 y Rhoplex 1-2074 disponible de Rohm & Haas, Co, Acronal S728, NX4533 y S888S de BASF, y NeoCryl A-1120, un producto de DSM Neoresins.

Componente b)- monómeros A polimerizable que contiene un grupo acrililo

La composición en base acuosa de la presente invención comprende adicionalmente por lo menos un monómero A polimerizables que contiene un grupo acrililo.

El término "grupo acrililo" como se utiliza aquí se refiere a un grupo funcional que tiene la a estructura



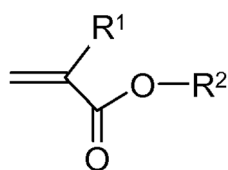
En el que R^a Y R^b cada uno se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂ y en el que R^a Y R^b se pueden disponer ya sea cis o trans alrededor del enlace doble carbono-carbono. Preferiblemente, R^a y R^b cada uno son independientemente hidrógeno o metilo.

El monómero A polimerizable de la presente invención se seleccionan preferiblemente de ésteres hidrófobos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

El término "hidrófobo" como se utiliza en la presente invención se refiere a compuestos que exhiben una solubilidad al agua de menos de 1.0 g, preferiblemente menos de 0.8 g y más preferiblemente menos de 0.7 g en 100 g de agua desionizada (ASTM D1193-91, tipo IV) a 22 °C y pH 7.

El grupo hidrófobo de los ésteres hidrófobos de ácido acrílico y metacrílico pueden comprender, por ejemplo, un grupo alquilo, un grupo aromático, un grupo de cicloalquilo, un grupo de alquenoilo, un grupo alquinoilo o un grupo poliéter y puede ser lineal o ramificado. En este caso, el grupo hidrófobo es preferiblemente un grupo alquilo con una longitud de C₅ a C₅₀, preferiblemente C₈ a C₂₆, más particularmente C₉ a C₂₂, todos por encima de C₁₀ a C₂₀ o un polialquilen glicol, concretamente un polietilren glicol, un polipropilen glicol o un copolímero de oxietileno y unidades de oxipropileno con preferiblemente 2 a 50 y más preferiblemente 2 a 30 unidades recurrentes, el grupo hidroxilo terminal de polietilenglicol se esterifica preferiblemente o se eterifica, el enlace éster se forma preferiblemente con un ácido seleccionado de ácido carboxílico C₅₋₅₀, más particularmente un ácido carboxílico C₈₋₂₆ y más preferiblemente un ácido carboxílico C₁₆₋₂₀ y el enlace preferiblemente se forma con un alcohol C₅₋₅₀, más particularmente un alcohol C₈₋₂₆ y más preferiblemente un alcohol C₁₆₋₂₀.

En una realización particular preferida se selecciona por lo menos un monómero A polimerizable de ésteres acrílicos de la fórmula (I),



Fórmula (I)

en el que R¹ representa hidrógeno o un alquilo C₁₋₁₂ y R² se selecciona de alquilo C₅₋₅₀ lineal o ramificado cicloalquilo C₅₋₅₀, alqueno C₅₋₅₀ o alquino C₅₋₅₀. Preferiblemente R¹ representa hidrógeno o metilo y R² representa grupos alquilo C₁₀₋₂₀ o grupos cicloalquilo C₆₋₂₀.

5 Ejemplos de monómeros A polimerizables adecuados específicos para uso aquí incluyen Isobornilo (met) acrilato, tetrahidrofurfurilo (met) acrilato, ciclohexil (met) acrilato, t-butil ciclohexil (met) acrilato y/o trimetil ciclohexil (met) acrilato y/o mezclas de los mismos. Se entenderá que el sufijo (met) acrilato- designa acrilato- o metacrilato-.

10 El monómero A polimerizable o mezclas de diferentes monómeros A polimerizables se pueden utilizar en una cantidad de 2 a 10 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 3 a 9 % en peso y más preferiblemente en una cantidad de 4 a 8 % en peso, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa de la presente invención.

15 Al agregar por lo menos un monómero A polimerizable, como ésteres hidrófobos de ácido (met) acrílico, tal como isobornilo (met) acrilato, tetrahidrofurfuril (met) acrilato, ciclohexil (met) acrilato, t-butil ciclohexil (met) acrilato y/o trimetil ciclohexil (met) acrilato, a la composición en base acuosa de la presente invención se puede formar un recubrimiento seco y no pegajoso. La composición comparable, que no comprende por lo menos un monómero A polimerizable, como ésteres hidrófobos de ácido (met) acrílico, conduce normalmente a revestimientos que exhiben un grado inaceptable de pegajosidad.

20 Componente c) - compuesto B polimerizable que contiene por lo menos dos grupos acrilato.

25 La composición en base acuosa de la presente invención comprende adicionalmente por lo menos un compuesto B polimerizable que contiene por lo menos dos grupos acrilato, en el que el compuesto B polimerizable se selecciona preferiblemente de poliésteres que contienen acrilato, poliuretanos que contienen acrilato, compuestos acrilato alcoxilados y mezclas o copolímeros de los mismos.

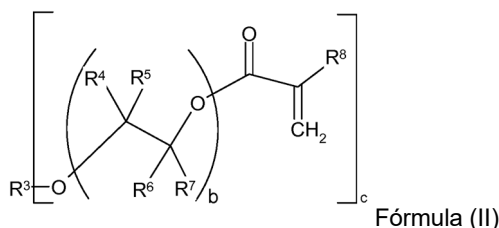
30 Poliésteres que contienen acrilato adecuados son, por ejemplo, resinas de poliéster insaturadas que son el producto de reacción de policondensación de uno o más alcoholes dihidricos y uno o más ácidos policarboxílicos etilénicamente insaturados. Ácido policarboxílico significa anhídrido o ácidos policarboxílicos o dicarboxílicos, haluros o ácido policarboxílico o dicarboxílicos y ésteres policarboxílicos o dicarboxílicos. Por ejemplo, ácidos policarboxílicos insaturados adecuados y los anhídridos correspondientes y los haluros ácidos que contienen enlaces dobles carbono a carbono polimerizables pueden incluir anhídrido maleico, ácido maleico, y ácido fumárico.

35 Una menor proporción del ácido insaturado, hasta aproximadamente 40 mol %, se pueden reemplazar mediante ácido dicarboxílico o policarboxílico que no contienen un enlace carbono a carbono polimerizable. Ejemplos de éstos incluyen los ácidos (y los haluros de ácido y anhídridos correspondientes): ortoftálico, isoftálico, tereftálico, succínico, adípico, sebáico, metilsuccínico. Alcoholes dihidricos que son útiles en la preparación de poliésteres incluyen, por ejemplo, 1, 2-propano diol (denominado en lo sucesivo como propilenglicol), dipropilenglicol, Dietilenglicol, 1, 3-butanol diol, etilenglicol, glicerol. Ejemplos de poliésteres que contienen acrilato adecuados son productos de policondensación de (1) propilenglicol y ácidos maleico y/o fumárico; (2) 1, 3-butanol diol y ácidos maleico y/o fumárico; (3) combinaciones de etileno y propilenglicoles (aproximadamente 50 mol % o menos de etilenglicol) y ácidos maleico y/o fumárico; y mezclas que comprenden por lo menos uno de los monómeros acrilato anteriores.

45 El peso molecular de los poliésteres que contienen acrilato pueden variar sobre un rango considerable, pero los poliésteres ordinariamente útiles tienen un número de peso molecular promedio de aproximadamente 300 g/mol a aproximadamente 5.000 g/mol y más preferiblemente aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 4.000 g/mol.

50 Poliuretanos que contienen acrilato adecuados incluyen uretano (met) acrilatos trifuncionales, tal como uretano (met) acrilatos trifuncionales vendidos por Sartomer Company bajo los nombres de productos CN 929, CN 945 A60, CN 945 B85, CN 959, CN 962, CN 964, CN 965, CN 968, CN 980, CN 981, CN 983, CN 984, CN 944 B85, CN 953 B70, CN 963 B80, CN 964B85, CN 966 B85, CN 981 B88, CN 982 B88, CN 983 B88, CN 985 B88, CN 961H81, CN 966H90, CN 982 P90, CN 963 A80, CN 964 A85, CN 965 A80, CN 966 A80, CN 981 A75, CN 982 A75, CN 980 M50, CN 961 E75, CN 963 E75, CN 963 E80, CN 964 E75, CN 982 E75, CN 963 J85, CN 966 J75, CN 966 180, CN 966 R60, y CN 964H90; uretano (met) acrilatos hexafuncionales, tal como uretano (met) acrilatos hexafuncionales vendidos por Sartomer Company bajo el nombre de producto CN 975; y uretano (met) acrilatos tal como uretano (met) acrilatos vendidos por Sartomer Company bajo los nombres de producto CN 972, CN 2901, CN 2902, CN 978, CN 999, CN 970H75, CN 973H85, CN 970 A60, CN 971 A80, CN 973 A80, CN 977 C70, CN 970 E60, CN 973 J75, y CN 1963; y mezclas que comprenden por lo menos uno de los monómeros acrilato anteriores.

60 Compuestos acrilato alcoxilados adecuados incluyen los compuestos de la fórmula (II),



en el que R^3 es un grupo orgánico $C_1.C_{250}$ que tiene una Valencia de c ; cada ocurrencia R^4 a R^7 es independientemente hidrógeno, alquilo $C_1.C_6$ o arilo $C_6.C_{12}$; cada ocurrencia de b es independientemente 0 a aproximadamente 20 con la condición de que por lo menos una ocurrencia de b es por lo menos 1; cada ocurrencia de R^8 es independientemente hidrógeno o metilo; y c es 2 a 10.

Dentro del rango indicado anteriormente de 1 a aproximadamente 20, el número de unidades alcoxi de repetición, b , es preferiblemente por lo menos 2, más preferiblemente por lo menos 3. También dentro de este rango, b es preferiblemente hasta aproximadamente 15, más preferiblemente hasta aproximadamente 10.

Dentro del rango indicado anteriormente de 1 hasta aproximadamente 10, el número de unidades de acrilato alcoxiladas, c , es preferiblemente por lo menos 2, más preferiblemente por lo menos 3. También dentro de este rango, c es preferiblemente hasta aproximadamente 8, más preferiblemente hasta aproximadamente 6.

Los compuestos acrilato alcoxilados adecuados incluyen, por ejemplo, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato(etoxilado) $_{2-40}$, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato(propoxilado) $_{2-40}$, 1,4-butanodiol di(met)acrilato (etoxilado) $_{2-40}$, 1,4-butanodiol di(met)acrilato (propoxilado) $_{2-40}$, 1,3-butanodiol di(met)acrilato (etoxilado) $_{2-40}$, 1,3-butanodiol di(met)acrilato (propoxilado) $_{2-40}$, etilen glicol di(met)acrilato (etoxilado) $_{2-40}$, etilen glicol di(met)acrilato (propoxilado) $_{2-40}$, propilen glicol di(met)acrilato (etoxilado) $_{2-40}$, propilen glicol di(met)acrilato (propoxilado) $_{2-40}$, 1,4-ciclohexanedimetanol di(met)acrilato (etoxilado) $_{2-40}$, 1,4-ciclohexanedimetanol di(met)acrilato (propoxilado) $_{2-40}$, bisfenol-A di(met)acrilato (etoxilado) $_{2-40}$, bisfenol-A di(met)acrilato (propoxilado) $_{2-40}$, glicerol tri(met)acrilato(etoxilado) $_{3-60}$, glicerol tri(met)acrilato (propoxilado) $_{3-60}$, trimetilolpropano tri(met)acrilato (etoxilado) $_{3-60}$, trimetilolpropano tri(met)acrilato (propoxilado) $_{3-60}$, isocianurato tri(met)acrilato (etoxilado) $_{3-60}$, isocianurato tri(met)acrilato (etoxilado) $_{3-60}$, pentaeritritol tetra(met)acrilato (etoxilado) $_{4-80}$, pentaeritritol tetra(met)acrilato (propoxilado) $_{4-80}$, dipentaeritritol tetra(met)acrilato (etoxilado) $_{6-120}$, dipentaeritritol tetra(met)acrilato (propoxilado) $_{6-120}$.

El compuesto B polimerizable o mezclas de diferentes compuestos B polimerizables se pueden utilizar en una cantidad de 10 a 30 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 13 a 27 % en peso y más preferiblemente en una cantidad de 18 a 25 % en peso, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa de la presente invención.

Componente d) - iniciador de radicales libres encapsulado

La composición en base acuosa de la presente invención comprende adicionalmente por lo menos un iniciador de radicales libres encapsulado, en el que dicho iniciador de radicales libres se encapsula en las microcápsulas. El curado se activa mediante ruptura de las microcápsulas lo que resulta en la reacción de los componentes polimerizables de la composición en base acuosa con el iniciador de radicales libres, que se libera de las microcápsulas. Al curar la composición en base acuosa de la presente invención las roscas del artículo roscado recíprocamente se unen juntas. Buena resistencia de pegado, incluso a altas temperaturas se puede lograr cuando se mide mediante el torque requerido para desbloquear los artículos roscados bloqueados entre sí mediante las composiciones en base acuosa de la invención.

Las microcápsulas propiamente dichas son deseablemente una microcápsula de pared doble. Un ejemplo microcápsula de pared doble es una que incluye paredes construidas de gelatina y/o urea de polióximetileno (PMU).

Se ha encontrado que el diámetro medio de las microcápsulas esta deseablemente en el rango de entre 100 μm hasta aproximadamente 140 μm aunque se apreciará que las microcápsulas individuales pueden tener un diámetro bien fuera de estos rangos medios. Por ejemplo, las microcápsulas individuales pueden tener un diámetro en el rango de entre 50 μm a 200 μm . En forma adecuada el diámetro medio está en el rango de 110 μm a aproximadamente 130 μm , normalmente el diámetro medio será de aproximadamente 120 μm .

El diámetro medio se define como un límite del 50% (D50) en la distribución de microcápsulas con lo cual el 50% en volumen de las microcápsulas tienen un diámetro por debajo del límite de 50% y 50% en volumen de las microcápsulas tienen un diámetro por encima del límite de 50%.

El diámetro medio de las microcápsulas se puede determinar al utilizar un analizador de tamaño de partículas de Difracción Láser.

El iniciador de radicales libres se selecciona preferiblemente de los compuestos de peróxido tales como hidroperóxido de cumeno (CHP); peroxibenzoato de tert-butilo (TBPB); t-butilhidroperóxido (TBH), peróxido de metil etil cetona; peróxido de benzoil; peróxido de acetil; 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido; perefalato de di-tert-butilo; peróxido de dicumilo; 2,5-dimetil-2,5- bis(tert-butilperóxido)hexano; 2,5-dimetil-2,5-bis(tert-butilperoxi)hexino; 5 bis(tert-butilperoxiisopropil)bencono; peróxido de dit-butil; 1,1-di(tert-amilperoxi)- ciclohexano; 1,1-di-(tert-butilperoxi)- 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-di-(tertbutilperoxi)- ciclohexano; 2-di-(tert-butilperoxi)butano; n-butyl-4,4-di(tert-butylperoxi)valerato; etil-3,3- di-(tertamilperoxi) butirato; etil-3,3-di(tert-butilperoxi)-butirato; peroxi- neodecanoato de t-butilo; di-(4-5-butyl-ciclohexil)- peroxidicarbonato; peróxido de laurilo; 2,5-dimetil-2,5- bis(2-etil-hexanoil peroxi) hexano; hidroperóxido de p-mentano; hidroperóxido de diisopropilbenceno; hidroperóxido de pineno; peroxi-2- 10 etilhexanoato de t-amil. Adicionalmente, uno o más iniciadores de radicales libres de esta lista se pueden combinar. Un iniciador de radicales libres particularmente preferido de la presente invención es peróxido de benzoilo.

También se pueden emplear iniciadores de radicales libres no peróxidos, tal como, por ejemplo, 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobis(2,4-metilbutanonitrilo), o incluso en algunos casos un iniciador de cura de radiación, o 15 coiniciador.

El iniciador de radicales libres puede promover el curado a una temperatura de 0 °C a 200 °C, preferiblemente en 10 °C hasta 40 °C.

En forma deseable la concentración de por lo menos un iniciador de radicales libres dentro de la cápsula está entre 1 y 50%, más normalmente entre 2 a 40%, de manera adecuada 3 a 30% por ejemplo 4 a 20% (peso/peso).

El iniciador de radicales libres encapsulado o mezclas de diferentes iniciadores de radicales libres encapsulados se pueden utilizar en una cantidad de 1 a 8 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 2 a 7 % en peso y más 25 preferiblemente en una cantidad de 3 a 6 % en peso, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa de la presente invención.

La composición en base acuosa de la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más aditivos conocidos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, espesantes, plastificantes, pigmentos, tintes, aceleradores, 30 promotores de adhesión, agentes de reticulación, rellenos, y retardantes de llamas.

Si está presente, se puede utilizar por lo menos un aditivo o mezclas de diferentes aditivos en una cantidad de 0.1 a 20 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 1 a 18 % en peso y más preferiblemente en una cantidad de 3 a 15% en peso, basado en la cantidad total de la composición en base acuosa de la presente invención. 35

En particular es deseable incluir uno o más espesantes para espesar la composición en base acuosa no curada que normalmente es líquida. El espesante de la composición en base acuosa imparte suficiente viscosidad a dicha composición de tal manera que las propiedades físicas permiten y mantienen la dispersión de los otros componentes en la composición. En particular es deseable que las microcápsulas permanezcan dispersas a través de la 40 composición en base acuosa. Si la composición en base acuosa no es suficientemente viscosa puede ocurrir la decantación de uno o más componente a) a d).

Espesantes adecuados incluyen, por ejemplo, materiales espesantes orgánicos tal como ceras y espesantes poliméricos y también materiales espesantes inorgánicos tal como sílice. 45

Los materiales espesantes poliméricos adecuados incluyen polimetil metacrilato (PMMA); materiales de polietileno; fluoropolímeros que incluyen materiales de politetrafluoretileno (Teflon™); materiales de nilón; y materiales de copolímeros tales como copolímeros de metil n-butilo metacrilato. Cualquiera de los anteriores se puede proporcionar en forma de polvo. 50

También se pueden utilizar gomas tal como goma xantano (también poliméricas).

Se ha encontrado que la sílice es un material espesante inorgánico muy útil de acuerdo con la presente invención. Alcanza el espesante necesario de la composición en base acuosa sin interferir con ningún alcance substancial con 55 el curado de la composición en base acuosa.

Sílices adecuadas, tal como sílices fusionados, pueden no ser tratados o tratados con el fin de alterar la naturaleza química de su superficie. Se puede utilizar virtualmente cualquier sílice fusionado de refuerzo.

Sílices principalmente deseables tienen una baja concentración de iones y son relativamente pequeños en tamaños de partícula (por ejemplo, del orden de aproximadamente 12 μm, con una media de hasta aproximadamente 30 μm y tan bajo como menos de aproximadamente 2 μm), tal como materiales Silbond, disponible comercialmente bajo el nombre comercial Aerosil 200, suministrado por Evonik. 60

Se pueden agregar otros materiales como materiales espesante inorgánico e incluyen aquellos construidos de o que contienen óxido de aluminio, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de aluminio recubierto con sílice y cuarzo micronizado, siempre que no sean de naturaleza básica.

5 Un aditivo adicional que es adecuado para uso en las composiciones de base acuosa de la presente invención es un plastificante. Aunque se pueden utilizar muchos plastificantes, es deseable que el plastificante sea uno polimérico.

10 Otros plastificantes también se pueden incluir en la composición de la invención, cuyos ejemplos aquellos disponibles comercialmente Union Carbide, tal como bajo las designaciones comerciales ton poliol 301 y 310. Otros plastificantes adecuados incluyen plásticos expandibles tales como aquellos vendidos bajo el nombre comercial EXPANCEL, que es una marca registrada de microesferas que tienen tamaños de partículas plásticas esféricas. Las microesferas consisten de una cubierta de polímero que encapsula un gas. Cuando el gas dentro de la cubierta se calienta, aumenta su presión y suaviza la cubierta termoplástica, resultando en un aumento dramático en el volumen de las microesferas (en un factor de 40). El material específico que se puede utilizar es DE 80 o DE 30.

15 Puede ser útil impartir un color a las composiciones en base acuosa de la presente invención, ya que el color se puede utilizar como un indicador de producto en muchas formas, usualmente para permitir la facilidad o reconocimiento, por ejemplo, para indicar un tamaño particular de perno o tuerca, el consumidor a quien el artículo roscado con el producto pre aplicado se debe suministrar.

20 Pigmentos adecuados o tintes incluyen complejos de metales de color, por ejemplo, complejos Co y Fe. Ejemplos específicos incluyen: Rocket Red T-13 (pigmentos orgánicos basados en una matriz de resina termo endurecida que incluye un material de complejo Fe disponible de Dayglo Color Corp); también Laser red 2 y Laser red 3 con química similares y disponible de Sterling; Complejos de aluminato de cobalto tal como el producto PKSO91 de Ferro B.V. y Comet Blue 3 de Swada (ambos materiales de espineta azul de aluminato de cobalto); V-9248 Blue (Espineta azul - verde de cromita de cobalto de Ferro B.V.); F-5686 turquoise (Espineta azul -verde de cromita de cobalto Co (Al, Cr) 2O4:MgO:ZnO de: Ferro B.V.). En general los complejos Fe imparten un color rojo mientras que los complejos Co imparten un color azul.

30 Aceleradores adecuados incluyen metalocenos, es decir, aquellos metalocenos o materiales que contiene metaloceno que, en la presencia de iniciadores de radicales libres mencionados anteriormente, efectúan la polimerización de los componentes polimerizables de la composición en base acuosa.

35 Los metalocenos son normalmente de tres tipos, i) los metales de dicitlopentadienil con la fórmula general $(C_5H_5)_2M$, ii) haluros de metales dicitlopentadienil de la fórmula $(C_5H_5)_2MX_s$, en el que X es un haluro, tal como Cl o Br, y s es 1, 2 o 3; y iii) compuestos de metal monocitlopentadienil con la fórmula $C_5H_5MR^s$, en el que s es como se definió anteriormente y R^s CO, NO, un grupo haluro, un grupo alquilo, etc. y, en cada caso, M es un metal de transición, especialmente cobre o hierro, más preferiblemente hierro. Aunque el metaloceno se emplea preferiblemente como el compuesto metaloceno propiamente dicho, el activador también puede estar en la forma de polímeros que incorporan el metaloceno y el acilo, alquilo, Hidroxialquilo y derivados alquénilos de metalocenos, preferiblemente dichos derivados tienen de 1 a 18, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, así como combinaciones de cualquiera de los anteriores.

45 Metalocenos adecuados incluyen ferroceno, n-butilo ferroceno, titanoceno y cupriceno. Estos y otros metalocenos y sus preparaciones se describen en, por ejemplo, Malofsky - Patente Estadounidense. No. 3,855,040, Wojciak - Patente Estadounidense. No. 4,093,556 y Rosenblum et. al - Patente Estadounidense. No. 5,124,464. Como se indicó anteriormente, los aceleradores preferidos son aquellos metalocenos que se basan en hierro, especialmente ferroceno propiamente dicho, así como diversos derivados de los mismos, particularmente n-butil ferroceno.

50 El metaloceno o aceleradores basados en metaloceno pueden estar presentes en una cantidad de entre aproximadamente 0.001 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0,1% en peso, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa.

55 Las composiciones en base acuosa de la presente invención pueden comprender adicionalmente por lo menos un promotor de adhesión. El promotor de adhesión es cualquier compuesto orgánico que contiene un grupo promotor de adhesión que puede ayudar en la adhesión de la composición en base acuosa o el producto curado de la composición en base acuosa a una superficie, tal como un metal.

60 El grupo promotor de adhesión puede ser un hidróxido, amina, o un grupo mercaptano, cualquiera de los cuales pueden ser alifático, arilo o heteroarilo.

65 Preferiblemente, el grupo promotor de adhesión es una cetoximina; acetarilamida; hidroxi silano o silicona; arilo o hidróxido de heteroarilo (por ejemplo, hidróxido fenólico); Heterociclo que contiene N (por ejemplo, como imidazol, benzimidazol, triazol, benzotriazol, tiazol, isotiazol); anhídrido ácido; β -Dicetona, β -ceto éster β -ceto aldehído, grupo β -cetoheterociclo; o un grupo ácido (especialmente ácido carboxílico, ácido fosfórico y grupo de ácido sulfónico).

Promotores de adhesión preferidos incluyen succinato metacriloxietilo, maleato de metacriloxietilo, bis (metacriloxietilo) fosfato y/o combinaciones de los mismos.

5 El promotor de adhesión o mezclas de promotores de adhesión diferentes pueden estar presentes en una cantidad de entre 0.01 a 5% en peso, preferiblemente de 0.1 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,4 a 0,8% en peso, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa.

10 Agentes de entrecruzamiento adecuados para uso de la presente invención incluyen cualquier material de entrecruzamiento conocido siempre que la estabilidad física y química de la composición en base acuosa no esté sustancialmente afectada por la inclusión del material de entrecruzamiento. En algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones en base acuosa pueden comprender por lo menos un agente de entrecruzamiento seleccionado de metacrilato de alilo (ALMA); divinilbenceno (DVB); 1, 3-butanodiol dimetacrilato (BGDMA); tripropilenglicol diacrilato (TRPGDA); Trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA); Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA) y combinaciones de las mismas.

15 El agente de entrecruzamiento o mezclas de diferentes agentes de entrecruzamiento pueden estar presentes en una cantidad de entre aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 8% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5% en peso, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa.

20 Otros aditivos también se pueden incluir en las composiciones en base acuosa de la invención para conferir propiedades físicas adicionales, tal como rellenos, retardantes de flama y/o compuestos que potencian la resistencia a la degradación térmica [por ejemplo, compuestos maleimida tal como N, N' - meta - Fenileno Bismaleimida (véase Patente Estadounidense. No. 3,988,299)].

25 En una realización preferida de la presente invención la composición en base acuosa comprende, con base en la cantidad total de la composición en base acuosa:

30 a) desde 15 hasta 40 % en peso, más típicamente de 20 a 35 % en peso, adecuadamente de 25 a 30 % en peso, por ejemplo, de 26 al 29 % en peso de por lo menos un (co) polímero que contiene un grupo carboxilo;

b) desde 2 hasta 10 % en peso, más típicamente de 3 a 9 % en peso, adecuadamente de 4 a 8 % en peso, por ejemplo, de 5 a 7 % en peso de por lo menos un monómero A polimerizable contiene un grupo acrílico;

35 c) desde 10 a 30 % en peso, más típicamente de 13 al 27 % por peso, adecuadamente de 18 a 25 % en peso, por ejemplo, de 20 a 24 % en peso de por lo menos un compuesto B polimerizables que contiene por lo menos dos grupos de acrílico;

40 d) desde 1 a 8 % en peso, más típicamente de 2 a 7 % en peso, adecuadamente de 3 a 6 % en peso, por ejemplo, de 3 a 5 % en peso de por lo menos un iniciador de radical libre encapsulado;

e) de 10 a 72 % en peso de agua; más típicamente de 20 a 60 % en peso, adecuadamente de 25 a 50 % por peso, por ejemplo, de 30 a 40 % en peso de agua; y

45 f) de 0 a 20 % en peso, más típicamente de 0,1 a 20 % en peso, adecuadamente de 1 a 18 % en peso, por ejemplo, de 3 a 15 % en peso de uno o más aditivos.

50 Las composiciones en base acuosa de la invención tienen propiedades deseables, tal como formar un recubrimiento seco al tacto (libre de pegajosidad) sobre la superficie de los sujetadores, como sujetadores tipo rosca. Esto es importante debido a que los sujetadores recubiertos no se pegan juntos o se pegan a otras superficies, tal como tubos de suministro cuando ellos pueden provocar bloqueos.

A este respecto, la invención también proporciona un sujetador recubierto que se obtiene mediante un proceso, que comprende las etapas de:

55 a) proporcionar un sujetador, preferiblemente un sujetador roscado;

b) aplicar a por lo menos una parte del sujetador una composición en base acuosa de la presente invención;

60 c) secado del sujetador a las temperaturas de 15 °C a 120 °C, preferiblemente de 20 °C a 90 °C para formar un sujetador recubierto.

65 Como se emplea aquí, el término "sujetador" se refiere a cualquier sujetador adecuado, que conecta o apreta un mecanismo que incluye expresamente, pero no se limita a, sujetadores roscados. Sujetadores preferidos se seleccionan de pernos, tornillos, espárragos, tuercas, clavos, tal como clavos roscados, accesorios.

Normalmente las roscas del sujetador enganchan con las roscas recíprocas de un receptor par el sujetador, por ejemplo, un agujero roscado o tuerca y el curado de la composición de la invención, que forma un recubrimiento sobre la superficie del sujetador, se activa sobre un enganche de rosca de tornillo del sujetador para actuar como una composición de fijación de roscas para fijar las roscas juntas o como una composición sellante de rosca para proporcionar un sello alrededor (las roscas) del sujetador. El proceso de curado se activa mediante la ruptura de las microcápsulas que resultan en reacción de componentes de polimerización de la composición en base acuosa con el iniciador de radicales libres, que se libera de las microcápsulas.

A este respecto, la invención también se relaciona con artículos roscados recíprocamente que tienen sus roscas respectivas unidas juntas mediante el producto curado de la composición en base acuosa de la presente invención.

Adicionalmente, la invención se relaciona con un método para sellar y fijar roscas un artículo roscado recíprocamente, cuyas etapas incluyen:

- a) aplicar a por lo menos una parte del sujetador roscado una composición en base acuosa de la presente invención;
- b) secar el sujetador roscado a temperaturas de 15 °C a 120 °C, preferiblemente de 20 °C a 90 °C para formar un sujetador recubierto;
- c) enganchar la rosca del sujetador recubierto con la rosca recíproca de un receptor para formar un artículo roscado recíprocamente, en el que las roscas del artículo roscado recíprocamente se unen juntas mediante el producto curado de la composición en base acuosa de la presente invención.

Un objeto final de la invención es el uso de la composición en base acuosa de la presente invención para sellar o recubrir sujetadores roscados o para fijar roscas recíprocamente a artículos roscados.

Ejemplos

Ejemplo 1

Una composición en base acuosa de acuerdo con la invención se realiza al utilizar los siguientes componentes:

- (co) polímero que contiene grupo carboxilo:
 - NeoCryl™ A-1120, una dispersión de Copolímero de estireno acrílico, aniónico acuoso (total de sólidos (55% p/p), disponible comercialmente de DSM Neo resins.
- Monómeros A polimerizable de la presente invención
- compuesto B polimerizables que contiene por lo menos dos grupos acrililoilo:
 - dimetacrilato bisfenol A Etoxilado (EBIPMA), disponible comercialmente de Sartomer bajo el nombre comercial SR348L.
- iniciador de radical libre encapsulado:
 - Peróxido de di-benzoilo microencapsulado.
- Acelerador:
 - N-butilo ferroceno, disponible comercialmente de Parish Chemical Company

La composición en base acuosa comprende adicionalmente aditivos adicionales, que incluyen por lo menos un promotor de adhesión, por lo menos un agente de entrecruzamiento, y por lo menos un compuesto que mejora la resistencia de la formulación curada para degradación térmica.

Los componentes de la composición en base acuosa se proporcionan en la tabla 1 en cantidades basadas en p/p de la composición excluyendo el iniciador de radical libre encapsulado. La parte de la composición que excluye el iniciador de radical libre y el iniciador de radical libre encapsulado se combinan en la siguiente relación en peso:

97 partes de la composición excluyen el iniciador de radical libre encapsulado a 3 partes de iniciador de radical libre encapsulado.

Tabla 1: Porcentaje peso de los componentes en la parte de la composición en base acuosa, que excluyen iniciador de radical libre encapsulado

Componente	% en peso
NeoCryl A-1120	58.00
Monómero A polimerizable	6.30
EBIPMA	22.73
N-butil ferroceno	0.06
Aditivos	12.91
total	100

5 La composición en base acuosa se prepara al agregar los ingredientes en el orden mostrado utilizando mezcla de alta velocidad.

Para demostrar el efecto del monómero A polimerizable, se preparó una formulación comparativa que no comprende un monómeros A polimerizable de la presente invención.

10

Ejemplo 2 - aplicación de la composición en base acuosa

La composición en base acuosa del ejemplo 1 se aplica a especímenes de perno de acero roscado de M10 X 50. Todos los especímenes se secan durante 0.5 h a 70 °C a 85 °C.

15

Cuando se utiliza la composición en base acuosa del ejemplo 1 se forma un recubrimiento seco al tacto (libre de pegamento) sobre la superficie de los especímenes, mientras que se obtiene un recubrimiento pegajoso, cuando se utiliza la formulación comparativa mencionada anteriormente que no comprende un monómeros A polimerizable de la presente invención.

20

De acuerdo con el ASTM D5649, se ensamblan los pernos recubiertos con tuercas de acero de acoplamiento limpio que enganchan completamente el producto recubierto. Se midieron las resistencias Breakaway and Prevail (después de rotación de 180°) después de (a) curado de 24 horas a 22 °C; (b) curado de 24 horas a 22 °C seguido por 2 horas a 150°C, medido en 150 °C; (c) curado de 24 horas a 22 °C seguido por 2 horas a 200°C, medido en 200 °C; y (d) curado de 24 horas a 22°C, seguido por 2 horas a 250°C, medido en 250°C. Los dos resultados se muestran en la tabla 1:

25

Tabla 1: Desempeño de resistencia en pernos M10

Condiciones	Resistencia Break
24Hr de curado a 22 °C	23 Nm
Resistencia en caliente 150 °C	13Nm
Resistencia en caliente 200°C	12Nm
Resistencia en caliente 250 °C	15 Nm
Condiciones	Resistencia Prevail
24 Hr de curado a 22°C	13Nm
Resistencia en caliente 150 °C	10Nm
Resistencia en caliente 200°C	12Nm
Resistencia en caliente 250 °C	7Nm

30

REIVINDICACIONES

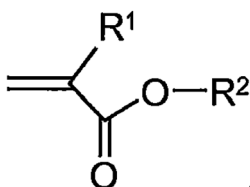
1. Una composición en base acuosa que comprende:

5 a) por lo menos un (co) polímero que contiene un grupo carboxilo

en el que el (co) polímero que contiene el grupo de carboxilo está compuesto de 10 a 99 mol % de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen un grupo carboxilo, y de 1 a 90 mol % de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo

10 y adicionalmente en el que dicho monómeros etilénicamente insaturados que contiene dicho grupo carboxilo se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, y ácido citracónico, y dicho monómero etilénicamente insaturado, que no contiene ningún grupo carboxilo, se selecciona de compuestos vinil aromáticos;

15 b) por lo menos un monómero A polimerizable que contiene un grupo aciloilo y que se selecciona de ésteres acrílicos de la fórmula (I),



Fórmula (I)

20 en el que R¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂ y R² se selecciona de alquilo C₅-50 lineal o ramificado, cicloalquilo C₅-50, alqueno C₅-50 o alquino C₅-50;

25 c) por lo menos un compuesto B polimerizable que contiene por lo menos dos grupos aciloilo;

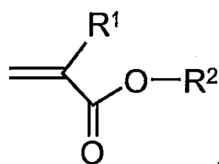
d) por lo menos un iniciador de radicales libres encapsulado; y

e) agua.

30 2. La composición en base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, que es sustancialmente libre de disolventes orgánicos volátiles.

35 3. La composición en base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en el que el (co) polímero que contiene el grupo carboxilo está compuesto de 50 a 90 mol % de dicho uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen el grupo carboxilo y de 10 a 50 mol % de dicho uno o más monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo.

40 4. La composición en base acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que por lo menos un monómero A polimerizable se selecciona de ésteres acrílicos de la fórmula (I),

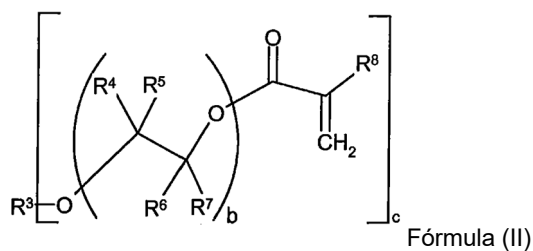


Fórmula (I)

en el que R¹ representa hidrógeno o metilo y R² representa alquilo C₁₀-20 o grupos cicloalquilo C₆-20.

45 5. La composición en base acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que por lo menos un compuesto B polimerizable se selecciona de poliésteres que contiene aciloilo, poliuretanos que contienen aciloilo, compuestos aciloilo alcoxilados y mezclas de copolímeros de los mismos.

50 6. La composición de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto aciloilo alcoxilado se selecciona de los compuestos de la fórmula (II),



en el que R³ es un grupo orgánico C₁.C₂₅₀ que tiene una Valencia de c; cada ocurrencia R⁴ a R⁷ es independientemente hidrógeno, alquilo C₁.C₆, o arilo C₆.C₁₂; cada ocurrencia de b es independientemente 0 a aproximadamente 20 con la condición de que por lo menos una ocurrencia de b es por lo menos 1; cada ocurrencia de R⁸ es independientemente hidrógeno o metilo; y c es de 2 a 10.

7. La composición de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 6, en el que c es de 2 a 6.

8. La composición de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 6 o reivindicación 7, en el que el compuesto acrililo alcoxilado se selecciona de 1,6-hexanodiol di(met)acrilato (etoxilado)₂₋₄₀, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato (propoxilado)₂₋₄₀, 1,4-butanodiol di(met)acrilato (etoxilado)₂₋₄₀, 1,4-butanodiol di(met)acrilato (propoxilado)₂₋₄₀, 1,3-butanodiol di(met)acrilato (etoxilado)₂₋₄₀, 1,3-butanodiol di(met)acrilato (propoxilado)₂₋₄₀, etilen glicol di(met)acrilato (etoxilado)₂₋₄₀, etilen glicol di(met)acrilato (propoxilado)₂₋₄₀, propilen glicol di(met)acrilato (etoxilado)₂₋₄₀, propilen glicol di(met)acrilato (propoxilado)₂₋₄₀, 1,4-ciclohexanedimetanol di(met)acrilato (etoxilado)₂₋₄₀, 1,4-ciclohexanedimetanol di(met)acrilato (propoxilado)₂₋₄₀, bisfenol-A di(met)acrilato (etoxilado)₂₋₄₀, bisfenol-A di(met)acrilato (propoxilado)₂₋₄₀, glicerol tri(met)acrilato(etoxilado)₃₋₆₀, glicerol tri(met)acrilato (propoxilado)₃₋₆₀, trimetilolpropano tri(met)acrilato (etoxilado)₃₋₆₀, trimetilolpropano tri(met)acrilato (propoxilado)₃₋₆₀, isocianurato tri(met)acrilato (etoxilado)₃₋₆₀, isocianurato tri(met)acrilato (etoxilado)₃₋₆₀, pentaeritritol tetra(met)acrilato (etoxilado)₄₋₈₀, pentaeritritol tetra(met)acrilato (propoxilado)₄₋₈₀, dipentaeritritol tetra(met)acrilato (etoxilado)₆₋₁₂₀, dipentaeritritol tetra(met)acrilato (propoxilado)₆₋₁₂₀.

9. La composición en base acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el iniciador de radicales libres comprende uno o más compuestos peróxido.

10. La composición en base acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición en base acuosa comprende adicionalmente uno o más aditivos seleccionados de espesantes, plastificantes, pigmentos, tintes, aceleradores, promotores de adhesión, agentes de entrecruzamiento, rellenos y retardantes de llamas.

11. La composición en base acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que con base en su cantidad total la composición en base acuosa comprende:

a) desde 15 a 40 % en peso de por lo menos un (co) polímero que contiene un grupo carboxilo;

b) entre 2 a 10 % en peso de por lo menos un monómero (A) polimerizables que contiene un grupo acrililo;

c) de entre 10 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto B polimerizable que contiene por lo menos dos grupos acrililo;

d) de entre 1 a 8 % en peso de por lo menos un iniciador de radical libre encapsulado;

e) de 10 a 72 % en peso de agua; y

f) de 0 a 20 % por peso de uno o más aditivos.

12. Un sujetador recubierto que se obtiene mediante un proceso que comprende las etapas de:

a) proporciona un sujetador, preferiblemente un sujetador roscado;

b) aplicar a por lo menos una parte del sujetador una composición en base acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;

c) secar el sujetador a temperaturas entre 15 °C a 120 °C para formar un sujetador recubierto.

ES 2 647 535 T3

13. Artículos roscados recíprocamente que tienen sus roscas respectivas pegadas juntas mediante el producto curado de una composición en base acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

5 14. Un método para sellar y fijar en forma roscada un artículo roscado recíprocamente, las etapas de dicho método, incluyen:

a) aplicar a por lo menos una parte del sujetador roscado una composición en base acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;

10 b) secar el sujetador roscado a temperaturas de 15 °C a 120 °C para formar un sujetador recubierto;

c) enganchar la rosca del sujetador recubierto con la rosca recíproca de un receptor para formar un artículo recíprocamente roscado, en el que las roscas del artículo recíprocamente roscado se unen juntas mediante el producto curado de una composición en base acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15 15. Uso de una composición en base acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para sellar o recubrir sujetadores roscados y/o fijar en forma roscada artículos recíprocamente roscados.