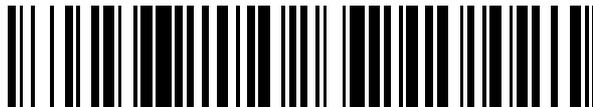


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 763**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2009 PCT/EP2009/063833**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.04.2010 WO10046412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2009 E 09740317 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2346956**

54 Título: **Activadores para adhesivos de cianoacrilato de dos componentes**

30 Prioridad:

21.10.2008 US 107137 P

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

28.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HALLY, WILLIAM;
WARD, EMER;
HEDDERMAN, PATRICIA A.;
MOORE, DEBORAH A. y
HEATLEY, DERMOT F.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 656 763 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

Activadores para adhesivos de cianoacrilato de dos componentes

5 Campo de la invención

La invención se refiere al campo de las composiciones curables, tales como los adhesivos para la unión de materiales, y más particularmente a adhesivos de cianoacrilato y composiciones mejoradas de los mismos. Más particularmente, la invención se refiere a activadores para dichas composiciones curables y en particular a composiciones adhesivas de cianoacrilato.

Discusión de la tecnología relacionada

15 Las composiciones curables, tales como los adhesivos de cianoacrilato, son bien reconocidas en los ámbitos doméstico e industrial por su excelente capacidad de unir rápidamente un amplio abanico de sustratos, generalmente en unos minutos y dependiendo del sustrato particular, con frecuencia en unos segundos.

Los productos de cianoacrilato resultan muy adecuados para la utilización como adhesivos, en particular en el montaje de partes pequeñas de ajuste estrecho. Su universalidad deriva en parte del hecho de que la polimerización del monómero es iniciada por nucleófilos presentes bajo condiciones atmosféricas normales sobre la mayoría de superficies. El inicio por reacciones superficiales significa que se encuentran disponibles suficientes especies iniciadoras cuando dos superficies se encuentran en contacto estrecho con una pequeña capa de cianoacrilato entre las dos superficies. Bajo estas condiciones, se consigue una unión fuerte en un corto tiempo. De esta manera, en esencia, el cianoacrilato con frecuencia actúa como adhesivo instantáneo.

25 A la inversa, en el caso de que las dos superficies no se encuentren en contacto estrecho (el área de unión se describe como presentando un hueco incrementado) o en el caso de que bajo las condiciones atmosféricas exista una concentración baja de especies iniciadoras sobre la superficie; puede ocurrir que haya una cantidad insuficiente de especies iniciadoras para que el cianoacrilato actúe como adhesivo instantáneo.

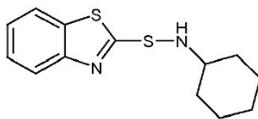
30 De esta manera, el comportamiento del adhesivo de cianoacrilato, tiempo de unión y durabilidad dependen del tipo de sustrato y de la presencia o ausencia de material contaminante. Generalmente, el comportamiento es bastante rápido para la mayoría de sustratos; sin embargo, para sustratos de naturaleza ácida, tales como la madera o el papel, los tiempos de curado pueden ser significativamente más largos. Estos problemas se superan en cierta medida mediante la práctica de utilización de fracciones iniciadoras nucleofílicas adicionales junto con los monómeros de cianoacrilato o la inclusión de un acelerador en el adhesivo de cianoacrilato mismo, en ambos casos para acelerar la formación de la unión. El acelerador puede añadirse a la composición adhesiva directamente o, alternativamente, puede utilizarse directamente sobre el sustrato en un solvente de bajo punto de ebullición antes de la aplicación del adhesivo como cebador o activador superficial para suministrar las moléculas activadoras a la línea de unión. La especie activadora no debería provocar la polimerización instantánea (endurecimiento por choque) pero debería presentar cierta miscibilidad inicial para el curado en todo el volumen. Los activadores/aceleradores pueden aplicarse de dos maneras: (i) preactivación, en la que se aplica el activador en uno o ambos sustratos antes de la aplicación del adhesivo; se deja que el solvente de bajo punto de ebullición se evapore, quedando la especie activadora, o (ii) post-activación, en la que se aplica el activador después de la aplicación en el adhesivo (y comúnmente después del ensamblaje de los sustratos). Lo anterior se utiliza típicamente para el curado de filetes de monómero fuera de la línea de unión.

50 Desafortunadamente, existen varias desventajas asociadas a la utilización de los activadores a base de solvente existentes. Con frecuencia resulta difícil especificar exactamente la cantidad de activador utilizado (en particular en operaciones manuales) y la utilización excesiva de componente activador se asocia a una menor fuerza adhesiva.

Con frecuencia, existe una obligación de notificación/extracción de solvente asociada a la utilización de solventes orgánicos de bajo punto de ebullición en el lugar de trabajo. Además, la polimerización activa puede resultar en líneas de unión blanqueadas y opacas y, finalmente, muchos de los solventes de bajo punto de ebullición utilizados pueden atacar los plásticos. Ocasionalmente, la utilización de materiales activadores puede conducir a la producción de fuerzas de unión más bajas o el fallo en la formación de una unión, según los sustratos utilizados.

Los aceleradores adecuados para la utilización en la aplicación adhesiva también han encontrado utilidad en la vulcanización de aplicaciones de caucho.

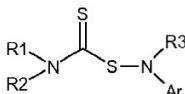
60 La patente japonesa nº 1 328 480 de Sumitoko Chemical Company Limited informa de la sustitución del grupo ciclohexilo de los aceleradores sulfenamida de N-ciclohexil-benzotiazol por grupos alquilo de números más altos de átomos de carbono conduce a una covulcanización considerablemente mejorada de las mezclas de caucho EPDM (por sus siglas en inglés, monómero de etileno, propileno y dieno).



N-ciclohexil-benzotiazol-sulfenamida

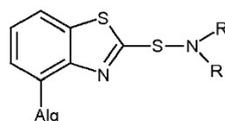
5 La patente británica nº 1 420 409 de Universal Oil Products Company describe aceleradores sulfenamida de tiocarbamilo mejorados para la utilización en la vulcanización de las formulaciones de caucho. Los compuestos mejorados portan un sustituyente aromático opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno de la sulfenamida. Se dice que los compuestos son superiores a los análogos conocidos y superan los problemas asociados a una inestabilidad más temprana del acelerador durante el almacenamiento que conduce a una pérdida de cristalinidad al manipularlo, una eficiencia reducida del acelerador y una tendencia al curado prematuro.

10



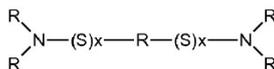
Tiocarbamil-sulfenamidas sustituidas

15 La solicitud publicada de patente internacional nº WO 2008/035375 de National Organic Chemicals Industries describe la utilización de aceleradores que comprenden derivados de sulfenamida de 2-mercapto-benzotiazol sustituidos con 4-alkilo, para la estabilización y resistencia mejorada a la reversión de las composiciones de caucho vulcanizables.



sulfenamida de 4-alkil-2-mercapto-benzotiazol

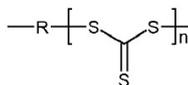
20 La patente estadounidense nº 1.455.941 de Monsanto Company describe la utilización de bis(sulfenamidas) como aceleradores de vulcanización primaria que aceleran la vulcanización del caucho en ausencia de aceleradores convencionales.



Bis(sulfenamidas)

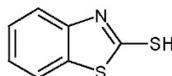
25 La patente estadounidense nº 4,665,155 proporciona vulcanizados, tales como tritiocarbonatos que proporcionan una retención mejorada de propiedades físicas óptimas, que se utilizan junto con aceleradores, tales como aceleradores a base de tioazol. Se ha encontrado que los aceleradores de benzotiazol-2-sulfenamida resultan particularmente útiles. No se mencionan productos de dos componentes que comprendan adhesivo y activadores.

30



Tritiocarbonatos poliméricos

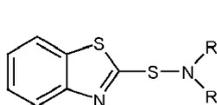
35 La solicitud publicada de patente internacional nº WO 2008/007937 de Elastomer Technologies Ltd. enseña la utilización de aceleradores de desunión de elastómero, incluyendo 2-mercaptobenzotiazol y derivados del mismo, en composiciones que resultan útiles para la desvulcanización de los materiales elastoméricos. La tecnología proporciona mejoras útiles de los procedimientos de reciclado del caucho.



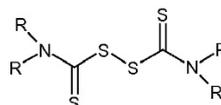
2-Mercaptobenzotiazol

40

La patente británica nº 1.499.851 de American Cyanamid Company describe composiciones de acelerador estabilizadas para caucho, que comprenden particularmente sulfenamida de benzotiazol y un sulfuro de tiuram y un compuesto estabilizador.



Sulfenamida de benzotiazol

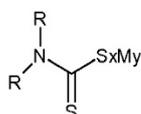


Sulfuro de tiuram

5

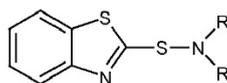
La patente británica nº 1.414.317 de Loctite (Irlanda) Limited describe compuestos aceleradores/activadores de adhesivo de cianoacrilato que presentan grupos $-N-C(-)=S$ or $-N=C(-)-S-$ pero que no contienen grupos de ácido de Lewis, los cuales se ha observado que tienden a inhibir el curado. Los compuestos utilizados como aceleradores se añaden directamente al adhesivo en el momento de utilización o se aplican en por lo menos uno de los sustratos antes de la aplicación del adhesivo en el caso de que se utilicen como activador. Entre los ejemplos de activadores adecuados en la patente nº GB 1.414.317 se incluyen determinados ditiocarbamatos metálicos N-disustituídos, benzotiazol-2-sulfenamidas N-sustituídas y mono- u oligo-sulfuros de tiuram N,N-tetrasustituídos.

10



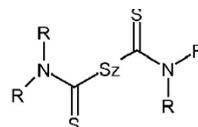
Ditiocarbamatos

metálicos N-disustituídos



benzotiazol-2-sulfenamidas

N-sustituídas



mono- u oligo-sulfuros de

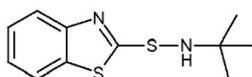
tiuram N,N-tetrasustituídos

15

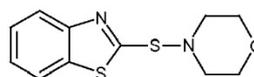
La patente europea nº EP 785 865 describe una composición estimuladora de adhesivo no volátil y no peligrosos para el medio ambiente para la estimulación del curado del adhesivo, que comprende, entre otros, terc-butil-benzotiazol-sulfenamida y N-oxidietilén-benzotiazol-2-sulfenamida, presentes en una cantidad de entre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 10% en peso. Los activadores se proporcionan en un solvente de alto punto de ebullición, en el que el activador y la formulación adhesiva pueden proporcionarse como dos líquidos y el curado puede llevarse a cabo mediante mezcla manual o mediante coextrusión utilizando un mezclador estático. El método resulta útil ya que permite la adición medida del activador. En particular, se han utilizado de esta manera terc-butil-benzotiazol-sulfenamida y N-oxidietilén-benzotiazol-2-sulfenamidas. Los solventes de alto punto de ebullición para la utilización con cianoacrilatos se describen adicionalmente en la solicitud publicada de patente internacional nº WO 02/053666.

20

25



sulfenamida de t-butil-benzotiazol



benzotiazol-2-sulfenamida de

N-oxidietileno

30

La publicación de patente japonesa nº 62-022877 describe la utilización de aminas aromáticas a modo de activadores. La ventaja principal asociada a la utilización de dichos compuestos es que no presenta ningún olor desagradable y se proporciona una aceleración eficiente relevantemente buena, en particular al utilizar N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT).



N,N-Dimetil-p-toluidina (DMPT)

35

La patente estadounidense nº 6,547,917 describe compuestos activadores superiores para la aceleración del endurecimiento que presentan el elemento estructural $-N=C-S-S-C=N-$. Los compuestos indicados, tales como ditiopiridina, N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, disulfuro de dibenzotiazilo, inducen el endurecimiento en unos pocos segundos. Dichos compuestos son superiores porque permiten un tiempo de espera entre la aplicación del activador y la aplicación del adhesivo sustancialmente más larga y, de esta manera, tienden a evitar el endurecimiento superficial.

40

45

Sin embargo, existen algunas limitaciones asociadas al estado de la técnica. Por ejemplo, puede producirse la desactivación de algunos activadores al almacenarlos en un envase transparente. Además, es dudoso que los activadores a base de sulfenamida de terc-butil-benzotiazol, N-oxidietilén-benzotiazol-2-sulfenamida o N,N-dimetil-p-

5 toluidina presenten suficiente estabilidad frente a UV o estabilidad hidrolítica para permitir su utilización en envases transparentes de dos componentes. Además, el tiempo entre la mezcla y la polimerización de los adhesivos de dos componentes a base de sulfenamida de terc-butil-benzotiazol (patente europea nº EP 785,865) o de N,N-dimetil-p-toluidina (solicitud de patente japonesa nº JP 62-022877) o de 2,2-ditiodipiridina típicamente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 30 s y 60 s. Dichos tiempos de gelificación pueden resultar insuficientes en el caso de que se requiera cierto tiempo de montaje, tal como sería el caso para piezas más grandes. Un tiempo fiable más prolongado entre la mezcla y el curado resultaría ventajoso para un usuario de adhesivo y permitiría la utilización de boquillas de mezcla durante un tiempo más largo.

10 De esta manera, resulta deseable proporcionar activadores adicionales para las composiciones de cianoacrilato que resulten particularmente adecuadas para la utilización en envases de dos componentes. En particular, la provisión de activadores, que son más insensibles a UV y/o al agua, resultan deseables, por ejemplo para una estabilidad de almacenamiento mejorada.

15 Descripción resumida de la invención

Según la presente invención, según se define en la reivindicación 1, se proporciona una composición de cianoacrilato que comprende:

20 un cianoacrilato, y
un benzotiazol 2-sustituido o un derivado.

De esta manera, las composiciones de cianoacrilato de la invención incluyen un activador (las benzotiazolas 2-sustituidas) que pueda asistir en el curado, en particular, con rápida formación de enlace adhesivo.

25 De esta manera, determinadas composiciones de la invención presentan una ventaja particular en que presentan una menor tendencia a ser sensibles a la humedad y a los UV. Determinados activadores de la invención resultan particularmente útiles para el almacenamiento en envases transparentes o translúcidos que pueden permitir una mayor penetración de los UV que un envase opaco comparable. Además, las composiciones de la invención demuestran buenas propiedades de curado en toda la junta.

De esta manera, la presente invención proporciona activadores mejorados para la utilización en composiciones de adhesivo de cianoacrilato y aplicaciones de las mismas. La invención proporciona dichos activadores para la utilización en aplicaciones de adhesivo de cianoacrilato de dos componentes, que presentan una menor tendencia a la desactivación que los activadores conocidos y/o proporcionan tiempos de curado superiores.

35 Deseablemente, el anillo de benceno de cualquiera de los compuestos benzotiazol 2-sustituidos de la invención puede sustituirse con por lo menos un sustituyente halo, tioalquilo, haloalquilo, éter, alquilo, alcoxi o hidroxilo.

40 Los compuestos de la invención resultan particularmente útiles como activadores para las composiciones de adhesivo de cianoacrilato. Los compuestos de la invención proporcionan un buen abanico de tiempos de gelificación y simultáneamente presentan una menor tendencia a ser sensibles a la humedad y/o al envejecimiento por los ultravioleta. Por lo tanto, una ventaja es que las composiciones de cianoacrilato de la invención, que comprenden los compuestos de la invención, pueden empaquetarse en un envase transparente, que deja pasar los UV, u opaco ya que la sensibilidad a la luz ultravioleta es reducida. Puede resultar posible que las composiciones de la invención presenten una vida útil de almacenamiento más larga. Las composiciones que comprenden dichos activadores particulares se ha encontrado que son sensibles a la degradación medioambiental, tal como el envejecimiento por UV. De esta manera, resulta deseable mantener composiciones de dichos activadores en envases que son resistentes a contaminantes medioambientales. Por ejemplo, resulta deseable proporcionarlas en envases que presenten propiedades de bloqueo de los UV. Es decir, el envase debe ser suficientemente opaco a la luz UV para evitar cualquier deterioro sustancial de la capacidad del activador de activar una composición de cianoacrilato. Lo anterior resulta útil ya que resulta deseable que el activador no se deteriore significativamente con el tiempo y mantenga la capacidad de activarse sustancialmente bien. Para las composiciones de dos componentes resulta deseable que por lo menos la parte de activador de la composición se conserve en un recipiente opaco a los UV.

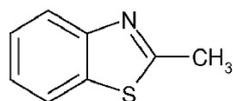
55 Dichos activadores resultan particularmente útiles en las composiciones de la invención, ya que las composiciones que comprenden los presentes compuestos como activadores todavía son curables tras la exposición a un envejecimiento acelerado por exposición a luz UV. De esta manera, las composiciones de adhesivo de cianoacrilato que comprenden dichos compuestos pueden empaquetarse en envases estándares transparentes a los UV, que no requieren ser bloqueantes de los UV. De esta manera, la invención proporciona activadores mejorados que resultan particularmente resistentes a los efectos de la exposición a los UV y/o al envejecimiento y todavía funcionan suficientemente bien para proporcionar un curado suficiente tras los efectos de exposición a UV y/o al envejecimiento. La invención proporciona activadores mejorados que no son tan sensibles a la humedad como los activadores de la técnica anterior y que siguen siendo funcionales tras el almacenamiento, en el que pueden recibir humedad en el interior del envase.

65

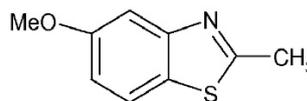
En general, el benzotiazol 2-sustituido se encuentra en un componente portador. De esta manera, el benzotiazol 2-sustituido se encuentra presente con o puede suministrarse con un portador adecuado. Convenientemente, el componente portador puede comprender un plastificador seleccionados de entre triacetina, ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, trimelitato de trioctilo, adipato de dioctilo, glutarato de dioctilo, cianoacetato de butilo, trimelitato de trimetilo, dibenzoato de dietilenglicol, malonato de dietilo, citrato de trietil-O-acetilo, ftalato de bencilbutilo, dibenzoato de dipropilenglicol, adipato de dietilo, citrato de tributil-O-acetilo, sebacato de dimetilo, citrato de tributil-O-acetilo (TBAC), citrato de trietil-O-acetilo (TEAC), dibenzoato de dipropilenglicol (DPGDB), dietilenglicol, dibenzoato (DEGBD), ftalato de bencilbutilo, adipato de dibutilo, sebacato de dibutilo, adipato de dicapriolo, ftalato de dicapriolo, dibenzoato de dietilenglicol, adipato de dietilo, glutarato de dietilo, malonato de dietilo, pimelato de dietilo, ftalato de diisononilo, adipato de dimetilo, glutarato de dimetilo, sebacato de dimetilo, ftalato de dioctilo, dibenzoato de dipropilenglicol, caproato de etilo, gliceroltrioleato, miristato de isopropilo, laurato de metilo, estearato de metilo, tetraacrilato de pentaeritrol, pentaeritroltetra-benzoato, poli (glicoladipato de neopentilo), citrato de tributil-O-acetilo, trimelitato de tricapriolo, citrato de trietil-O-acetilo, trimelitato de trihexilo, tris(iisopropilfenil)fosfato, trimelitato de trimetilo, trimelitato de trioctilo, éteres orgánicos, en particular éteres arílicos o diarílicos, en los que el anillo aromático de cada grupo arilo se encuentra directamente unido al oxígeno del éter y lactonas monocíclicas o bicíclicas con 3 a 20 átomos de carbono y que presentan entre 4 y 7 elementos en el anillo lactona.

En el caso de que se envasen en una jeringa de doble cilindro con una cámara de la jeringa de 9 ml de capacidad y la otra de 1 ml de capacidad, las composiciones de cianoacrilato según la invención generalmente pueden conseguir un curado en toda la junta al aplicarlas a dos sustratos, o entre dos sustratos de entre 0,5 mm y 2 mm, actuando simultáneamente como un denominado «adhesivo instantáneo».

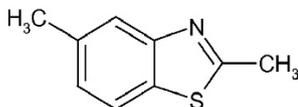
Deseablemente, las composiciones de cianoacrilato de la invención puede presentar un tiempo de curado en algunos casos inferior a 10 segundos y en otras, de entre 30 segundos y 300 segundos. Las composiciones según la reivindicación 1 comprenden los compuestos benzotiazol 2-sustituidas o combinaciones de compuestos siguientes como acelerador/activador.



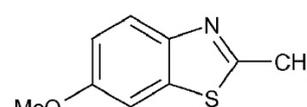
2-metil-1,3-benzotiazol



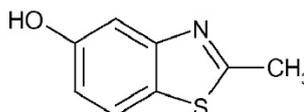
5-metoxi-2-metilbenzotiazol



2,5-dimetilbenzotiazol



6-metoxi-2-metilbenzotiazol



2-metil-5-benzotiazol

La invención proporciona deseablemente un paquete según la reivindicación 2 que comprende una composición de adhesivo de cianoacrilato que comprende:

un cianoacrilato, y

un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo y seleccionado de entre el grupo que consiste en los compuestos según la reivindicación 1. Este paquete está construido a partir de un material transparente a los UV.

En un aspecto diferente, la invención proporciona un paquete según la reivindicación 3 que comprende una composición de adhesivo de cianoacrilato que comprende:

un cianoacrilato, y

un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo,

en el que el sustituyente en posición 2 es un grupo alquilo, alqueno, alquibencilo, alquilamino, alcoxi, alquilhidroxi, éter, sulfenamida, tioalquilo o tioalcoxi del mismo y se selecciona de entre el grupo que consiste en los compuestos según la reivindicación 1. En la presente memoria, con el fin de promover una vida útil de almacenamiento prolongada puede desearse la selección de un envase que comprenda un material opaco a los UV.

En una disposición deseable, la composición de cianoacrilato de la invención se proporciona en una forma de dos componentes. Convenientemente, la composición de cianoacrilato se empaqueta en un paquete dispensador. Para

las composiciones en dos componentes puede ser un paquete que codispense los dos componentes (convenientemente en proporciones deseadas) para la mezcla de los mismos. Por ejemplo, dicho paquete dispensador puede ser una jeringa de doble cilindro. Por ejemplo, la composición de adhesivo de cianoacrilato puede estar contenida en un primer compartimiento, tal como el cilindro de una jeringa, mientras que el componente activador se encuentra contenido en un segundo compartimiento, por ejemplo un cilindro separado de una jeringa. Se apreciará que puede utilizarse cualquier paquete dispensador adecuado.

Breve descripción de los dibujos

- 10 Figura 1: fuerzas de unión para CA de dos componentes - parte B.
 Figura 2: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 2 (2-Me BT) como activador.
 Figura 3: tiempo de curado para adhesivo con composición que comprende compuesto 2 (2-MeBT) como activador, tras la exposición a UV.
 15 Figura 4: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 8 (5-CI-2-Me BT) como activador.
 Figura 5: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 8 (5-CI-2-Me BT) como activador, tras la exposición a UV.
 20 Figura 6: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 2 (2-Me BT) como activador.
 Figura 7: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 9 (2-Me-mercapto BT) como activador, tras la exposición a UV.
 Figura 8: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 10 (Santocure MBS) como activador.
 25 Figura 9: tiempo de curado para adhesivo con composición que comprende compuesto 10 (Santocure MBS) como activador, tras la exposición a UV.
 Figura 10: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 12 (Santocure CBS) como activador.
 30 Figura 11: tiempo de curado para adhesivo con composición que comprende compuesto 12 (Santocure CBS) como activador, tras la exposición a UV.
 Figura 12: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 14 (DMPT) como activador.
 35 Figura 13: tiempo de curado para adhesivo con composición que comprende compuesto 14 (DMPT) como activador, tras la exposición a UV.
 Figura 14: tiempo de curado para un adhesivo con composición que comprende compuesto 15 (2,2-ditiodipiridina) como activador.
 40 Figura 15: tiempo de curado para adhesivo con composición que comprende compuesto 15 (2,2-ditiodipiridina) como activador, tras la exposición a UV.
 Figura 16: tiempo de curado para adhesivo con composición que comprende compuesto 23 (2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol) como activador.
 45 Figura 17: tiempo de curado para adhesivo con composición que comprende compuesto 23 (2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol) como activador, tras la exposición a UV.

Descripción detallada de la invención

45 Como investigación sobre la desactivación del activador, los inventores sometieron a ensayo un producto de dos componentes que contenía una «Parte A» a base de cianoacrilato (LOCTITE 431) y una «Parte B» a base de activador que comprendía N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida y triacetina como control (todos los productos Loctite se encuentran disponibles de Henkel Ireland Limited, Tallaght, Dublin 24). Se observó que los tiempos de gelificación presentaban deriva en algunas muestras únicas almacenadas a temperatura ambiente (TA) y ello resultó particularmente notable en muestras provistas de un empaquetamiento transparente. Aparentemente la exposición a UV resultó en el deterioro de las propiedades de curado del adhesivo.

50 Una investigación adicional demostró que para las muestras para las que el tiempo de gelificación se había incrementado, la concentración de activador N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida activa se había reducido significativamente respecto al valor inicial. La concentración inicial de componente activador era de 0,0455 M. La reducción del rendimiento de curado y de la concentración de activador aparentemente indicaría que la pérdida de activador afecta perjudicialmente al rendimiento de curado del adhesivo.

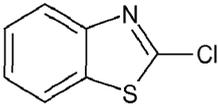
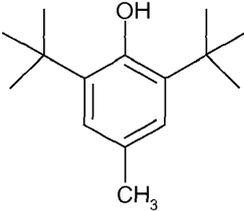
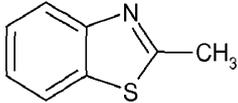
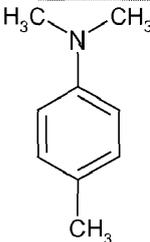
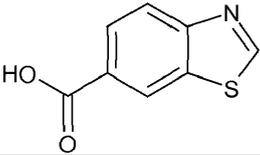
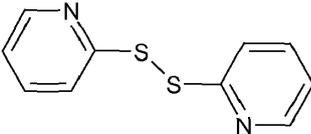
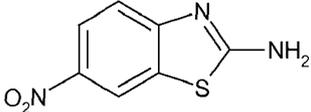
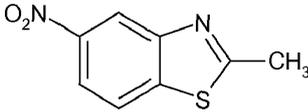
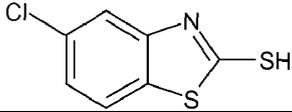
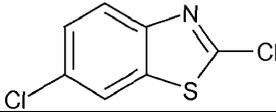
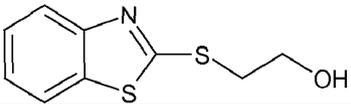
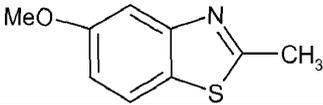
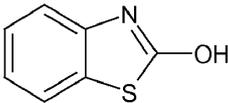
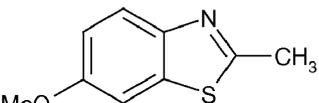
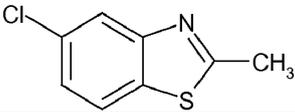
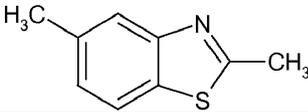
60 El objetivo era encontrar activadores de sustitución para N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida que proporcionasen mejores tiempos de curado y/o activadores que no serán sensibles a los UV o al agua.

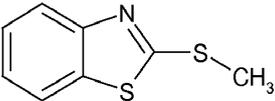
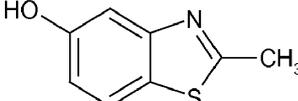
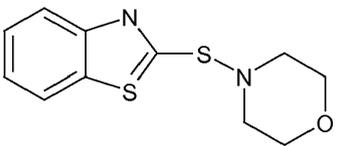
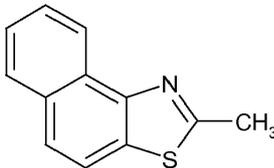
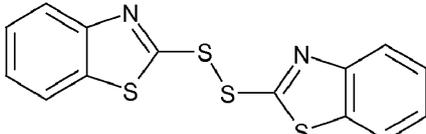
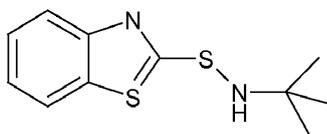
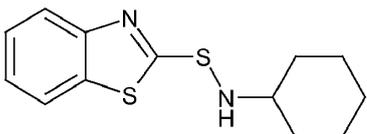
De esta manera, el activador «Parte B» se sustituyó con compuestos individuales, tal como se muestra en la Tabla 1, y se mezcló con triacetina antes de la mezcla con la «Parte A».

65

Los compuestos investigados como posibles investigadores se muestran en la Tabla 1. Los compuestos 2, 18 a 21 son según la invención.

Tabla 1: compuestos investigados

	Activador		Activador
1		13	
	2-cloro-1,3-benzotiazol		2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
2		14	
	2-metil-1,3-benzotiazol		N,N,4-trimetilanilina (DMPT)
3		15	
	ácido 1,3-benzotiazol-6-carboxílico		2,2-ditiodipiridina
4		16	
	2-amino-6-nitro-benzotiazol		2-metil-5-nitrobenzotiazol
5		17	
	5-cloro-2-mercapto-benzotiazol		2,6-diclorobenzotiazol
6		18	
	2(2-benzotiazoliltio)etanol		5-metoxi-2-metilbenzotiazol
7		19	
	2-hidroxibenzotiazol		6-metoxi-2-metilbenzotiazol
8		20	
	5-cloro-2-metilbenzotiazol		2,5-dimetilbenzotiazol

9		21	
	2-(metilmercapto)benzotiazol		2-metil-5-benzotiazolol
10		22	
	2-(Morfolín-4-iltio)-1,3-benzotiazol (Santocure MBS)		2-metil-beta-naftotiazol
11		23	
	disulfuro de mercaptobenzotiazilo (Perkacit MBTS)		2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol
12			
	2-[(ciclohexilamino)tio]-benzotiazol (Santocure CBS)		

Se evaluaron estas muestras con jeringas de 2 cilindros (A:B 10:1) envasadas de la manera siguiente:

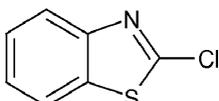
Parte A: LOCTITE 431 (un cianoacrilato de viscosidad intermedia).

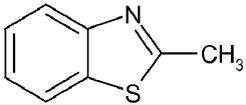
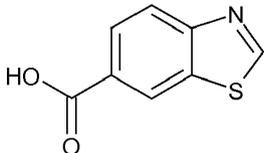
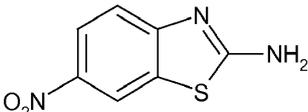
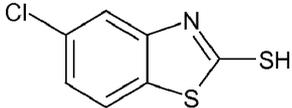
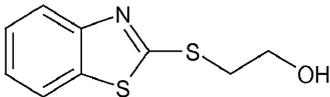
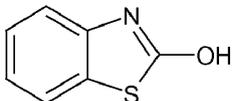
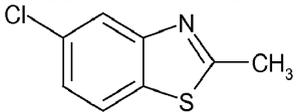
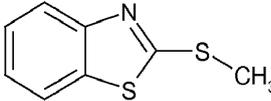
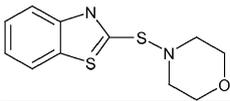
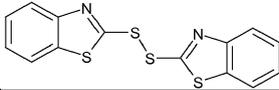
Parte B: triacetina (99,89%) y activador (0,1098%), que se mezclaron a TA durante 30 minutos.

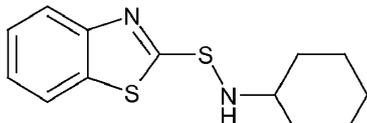
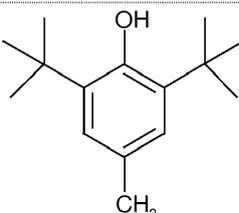
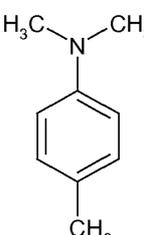
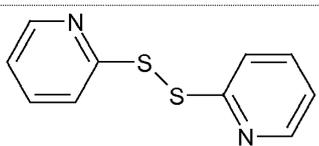
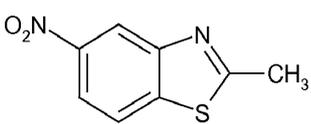
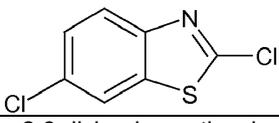
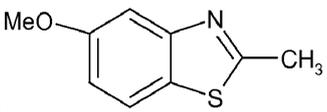
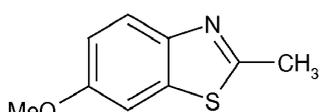
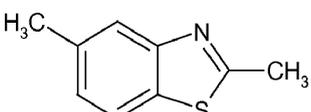
Todos los activadores evaluados eran solubles en triacetina y proporcionaron soluciones transparentes con la excepción de 2-amino-6-nitro-benzotiazol (4) y 2-metil-β-naftotiazol (22), cada uno de los cuales eran amarillos en solución a la concentración utilizada.

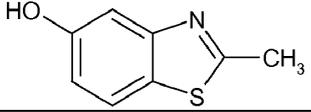
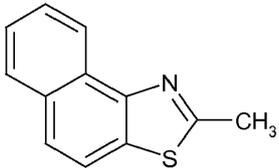
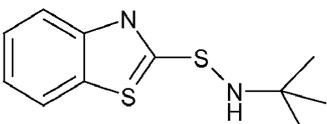
Las muestras se evaluaron en términos de tiempo de gelificación. Se midieron los tiempos de gelificación mediante la dispensación de 1 g de material en una placa utilizando un mezclador estático (que contenía 16 elementos) y utilizando un cronómetro para registrar el tiempo requerido para el curado del material. En el caso de que no se hubiese producido el curado en 5 minutos, se removió suavemente el material utilizando una varilla aplicadora. Se repitieron los ensayos para garantizar la reproducibilidad. Los resultados del ensayo de adhesivos se proporcionan en la Tabla 2, que proporciona los datos de tiempos de gelificación para las composiciones que comprendía los compuestos activadores individuales sometidos a ensayo. La composición que no se curaba dentro de los 20 minutos de mezcla se denominó «NC», que se refiere a que no se curó y no se sometió a ensayos adicionales.

Tabla 2: tiempos de gelificación para CA de 2 componentes

	Activador (Parte B)	Apariencia a medida que se cura	Tiempo de gelificación 1	Tiempo de gelificación 2
1			> 20 min	> 20 min
			< 24 h	< 24 h
			NC	NC
	2-cloro-1,3-benzotiazol			

2		Calor+humos	30 s	30 s
	2-metil-1,3-benzotiazol (2-Me BT)			
3			> 20 min < 24 h	> 20 min < 24 h
	ácido 1,3-benzotiazol-6-carboxílico		Pegajoso	Pegajoso
4			> 20 min < 24 h	> 20 min < 24 h
	2-amino-6-nitro-benzotiazol		Pegajoso	Pegajoso
5			> 20 min < 24 h	> 20 min < 24 h
	5-cloro-2-mercapto-benzotiazol		Pegajoso	Pegajoso
6			> 20 min < 18 h	> 20 min < 18 h
	2(2-benzotiazolil)etanol		pegajoso	NC
7			> 20 min < 24 h	> 20 min < 24 h
	2-hidroxibenzotiazol		NC	NC
8		Calor, sin humos	7 min 30 s-8 min	7 min 30 s-8 min
5-cloro-2-metilbenzotiazol (5-Cl-2-MeBT)				
9		Calor, sin humos	12-13 min	10 min 45 s-11 min 15 s
2-(metilmercapto)benzotiazol (2-Me-mercapto BT)				
10		Calor, sin humos	8 min 20 s-9 min	8 min 35 s-9 min 10 s
2-(morfolín-4-iltio)-1,3-benzotiazol (Santocure MBS)				
11			> 20 min < 18 h	> 20 min < 18 h
	disulfuro de mercaptobenzotiazilo (Perkacit MBTS)		NC	NC

12		Calor+humos	2 min 30 s-2 min 45 s	Los tiempos variaron entre: 1 min 30 s-min
	2-[(ciclohexilamino)tio]benzotiazol (Santocure CBS)			1 min 45 s min 20 2 min 20 s min 40
13			> 20 min	> 20 min
	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol			< 24 h NC
14		Calor+humos	45-60 s	45-60 s
	N,N,4-trimetilanilina (DMPT)			
15		Calor, sin humos	30-40 s	40-55 s
	2,2-ditiodipiridina			
16			> 20 min	> 20 min
	2-metil-5-nitrobenzotiazol			< 24 h NC
17			> 20 min	> 20 min
	2,6-diclorobenzotiazol			< 24 h NC
18		Calor+humos	< 10 s	< 10 s
	5-metoxi-2-metilbenzotiazol			
19		Calor+humos	10-12 s	< 10 s
	6-metoxi-2-metilbenzotiazol			
20		Calor+humos	<10 s	< 10 s

	2,5-dimetilbenzotiazol			
21	 2-metil-5-benzotiazolol	Calor+humos	Inmediatamente según dispensación	< 10 s
22	 2-metil-beta-naftotiazol		> 20 min	> 20 min
			< 24 h	< 24 h
			NC	NC
23	 2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol (Control)	Calor+humos	2 min 30 s-3 min	2 min 20 s-3 min
NC = no cura				

A partir de los resultados en la Tabla 2, las composiciones con los activadores siguientes produjeron tiempos de gelificación adecuados.

	Activador (Parte B)
2	2-Metil-1,3-benzotiazol (2-Me BT)
8	5-Cloro-2-metilbenzotiazol (5-Cl-2-MeBT)
9	2-(Metilmercapto)benzotiazol (2-Me-mercapto BT)
10	2-(Morfolín-4-iltio)-1,3-benzotiazol (Santocure MBS)
12	2-[(ciclohexilamino)tio]-benzotiazol (Santocure CBS)
14	N,N,4-trimetilanilina (DMPT)
15	2,2-ditiodipiridina
18	5-metoxi-2-metilbenzotiazol
19	6-metoxi-2-metilbenzotiazol
20	2,5-dimetilbenzotiazol
21	2-metil-5-benzotiazolol
23	2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol (Control)

5

Ensayo de tiempo de fijación

A continuación, se llevaron a cabo ensayos de los tiempos de fijación en una diversidad de sustratos (acero suave, aluminio, PVC y PC) utilizando varias composiciones que comprendían activadores que produjeron un buen resultado de tiempo inicial de gelificación. Los resultados de los ensayos de tiempo de fijación se presentan en la Tabla 3. La velocidad de fijación es el tiempo entre la unión de los 2 sustratos (cada uno de los cuales presenta una anchura de 1 pulgada y que están alineados mutuamente con un solapamiento de 0,5 pulgadas) suficiente para soportar un peso de 3 kg. Todos los ensayos de tiempo de fijación se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se utilizó alcohol isopropílico (IPA) para frotar el sustrato de ensayo antes de la aplicación de activador.

15

Tabla 3: tiempos de fijación para CA de dos componentes sobre diversos sustratos

Compuesto	AS (s)	Al (s)	PVC (s)	PC (s)
2: 2-Me BT	10-20	<10	60-75	10-20
8: 5-Cl-2-MeBT	90-120	30-45	90-105	45-60
9: 2-Me-mercapto BT	150-180	45-60	60-90	30-45
10: Santocure MBS	60-90	30-45	45-60	30-45
12: Santocure CBS	30-60	20-30	20-30	45-60
14: DMPT	20-30	20-30	20-30	45-60
15: 2,2-ditiodipiridina	30-60	20-30	20-30	30-45
23: control de 2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol	<10	<10	60-75	30-45

Envejecimiento acelerado y ensayos de tiempo de fijación

Para simular el envejecimiento acelerado, las muestras se expusieron a luz UV durante 7 días y se registraron los tiempos de gelificación nuevamente tal como se ha indicado anteriormente. Pueden observarse los resultados posteriormente y en la Tabla 4.

5

Tabla 4

	Activador (Parte B)	Tiempo de gelificación (tras la exposición a UV)
2	2-metil-1,3-benzotiazol (2-Me BT)	15-30 s
8	5-cloro-2-metilbenzotiazol (5-Cl-2-MeBT)	6 min 30 s-7 min 15 s
9	2-(metilmercapto)benzotiazol (2-Me-mercapto BT)	11 min 45 s-13 min 15 s
15	2,2-ditiodipiridina	75-90 s
18	5-metoxi-2-metilbenzotiazol	< 10 s
19	6-metoxi-2-metilbenzotiazol	< 10 s
20	2,5-dimetilbenzotiazol	< 10 s
21	2-metil-5-benzotiazolol	< 10 s

Puede observarse que los tiempos de curado no resultaron afectados adversamente por el envejecimiento con UV. Las composiciones remanentes que comprendían los activadores siguientes resultaba adecuada para la utilización en el paquete con bloqueo de UV.

10

	Activador (Parte B)
10	2-(morfolín-4-iltio)-1,3-benzotiazol (Santocure MBS)
12	2-[(ciclohexilamino)tio]benzotiazol (Santocure CBS)
14	N,N,4-trimetilanilina (DMPT)
23	2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol (Control)

Ensayo de termopares

15

Los tiempos de gelificación también se midieron utilizando un termopar. Se utilizaron aproximadamente 0,6 g de cada material. Se dispensaron 0,6 g de material mediante un mezclador estático en una probeta (de Pyrex, 12x75 mm) y a continuación se insertó un termopar en la probeta. Se registró el incremento de temperatura desde la inserción del termopar durante el tiempo. Las muestras se sometieron a ensayo antes y después de la exposición a UV durante 7 días. Pueden observarse los resultados en las figuras 2 a 17.

20

Se obtuvo una buena correlación entre los tiempos de gelificación observados con mezcla manual y los registrados utilizando un termopar. Deben dejarse aproximadamente 15 segundos entre el pesado de las muestras y el registro de la respuesta para la configuración del instrumento. Puede observarse que varias muestras no sobrevivieron al envejecimiento con UV, entre ellas Santocure MBS, Santocure CBS, DMPT y la muestra de control. Las muestras también fueron examinadas para cambios de apariencia tras la exposición a UV (Tabla 5).

25

Tabla 5: apariencia del activador tras la exposición a UV

Nº de compuesto	Activador	Apariencia del activador
2	2-metilbenzotiazol	Activador transparente
8	5-cloro-2-metilbenzotiazol	Matiz ligeramente amarillo
9	2-metilmercapto-benzotiazol	Activador ligeramente amarillo
10	Santocure MBS	Activador turbio
12	Santocure CBS	Activador amarillo con partículas
14	DMPT	amarillo
15	2,2-ditiodipiridina	amarillo
16	2-metil-5-nitrobenzotiazol	Activador transparente
17	2,6-diclorobenzotiazol	Activador transparente
18	5-metoxi-2-metilbenzotiazol	Activador transparente
19	6-metoxi-2-metilbenzotiazol	Activador transparente
20	2,5-dimetilbenzotiazol	Activador transparente
21	2-metil-5-benzotiazolol	Activador ligeramente amarillo
22	2-metil-β-naftotiazol	Activador transparente
23	Control: 2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol	Activador turbio

30

Estudios sobre la humedad

5 También se llevaron a cabo estudios sobre la humedad en activadores viables potenciales sustituidos mediante la introducción de un lote de jeringas para muestra recién preparadas de los cianoacrilatos de 2 componentes en un horno a 40°C con 98% de humedad durante 3 semanas y también muestras durante 6 semanas. Nuevamente se registraron los tiempos de gelificación tal como anteriormente y pueden observarse los resultados comparativos en la Tabla 6, a continuación.

Tabla 6: resultados del estudio de la humedad

	Activador (Parte B)	Tiempo de gelificación pre-humedad 1	Tiempo de gelificación post-humedad (3 semanas)	Tiempo de gelificación post-humedad (6 semanas)
2	2-Metil-1,3-benzotiazol (2-Me BT)	10-20 s	15-30 s	15-3 s
8	5-Cloro-2-metilbenzotiazol (5-Cl-2-MeBT)	7-8 min	6 min 30 s-7 min 30 s	5 min-5 min 30 s
9	2-(Metilmercapto)benzotiazol (2-Me-mercapto BT)	13 min-14 min 30 s	9-10 min	5 min 30 s-7 min 45 s
10	2-(Morfolín-4-iltio)-1,3-benzotiazol (Santocure MBS)	7 min 30 s-8 min 15 s	7 min 30 s-8 min 30 s	6 min 30 s-8 min 30 s
12	2-[(ciclohexilamino)tio]-benzotiazol (Santocure CBS)	1 min 30 s-2 min 10 s	2 min-2 min 45 s	> 20 min, < 1 h 30 min
14	N,N,4-trimetilanilina (DMPT) Control	60-75 s	40-70 s	30-50 s
15	2,2-ditiodipiridina	30-50 s	20-30 s	10-20 s
23	2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol (Control)	1 min 15 s-1 min 45 s	1 min 10 s-1 min 40 s	> 20 min, < 1 h 30 min

10 Se evaluó el rendimiento de los adhesivos utilizando ensayos de resistencia estándares de placas solapadas (ASTM n° D1002-05). Se determinó la resistencia de la unión adhesiva mediante el forzado de una única junta solapada adhesiva mediante la aplicación de una fuerza de tracción paralela a la superficie unida y al eje principal del espécimen de ensayo. Los ensayos se llevaron a cabo en sustratos de acero suave y de aluminio (metal con metal) de 1 x 4 x 0,063 pulgadas y con 0,5 pulgadas cuadradas de solapamiento del sustrato y la muestra de cianoacrilato de 2 componentes entre los sustratos. Se dejó que la muestra de cianoacrilato se curase a temperatura ambiente durante el tiempo indicado posteriormente. Se midieron las resistencias de unión resultantes utilizando un instrumento Instron bajo las condiciones de ensayo siguientes: AS y AI, frote con IPA, curado de 24 horas a TA. Los resultados obtenidos pueden observarse en la figura 1.

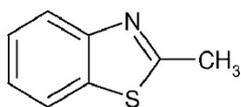
20

25

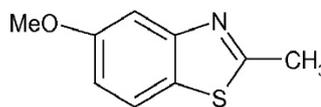
REIVINDICACIONES

1. Composición de cianoacrilato que comprende:

5 un cianoacrilato, y
un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo seleccionado de entre el grupo que consiste en:

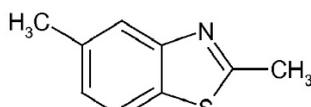


2-metil-1,3-benzotiazol

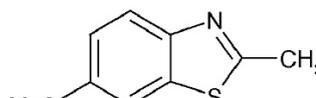


5-metoxi-2-metilbenzotiazol

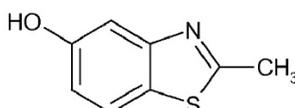
10



2,5-dimetilbenzotiazol



6-metoxi-2-metilbenzotiazol

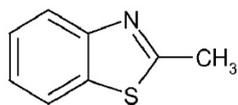


2-metil-5-benzotiazol

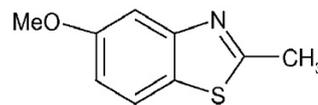
15 2. Paquete que comprende:

(a) un recipiente y1
(b) una composición de adhesivo de cianoacrilato que comprende:

20 (i) un cianoacrilato y
(ii) un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo seleccionado de entre el grupo que consiste en:

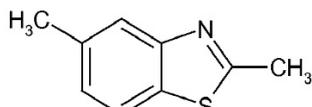


2-metil-1,3-benzotiazol

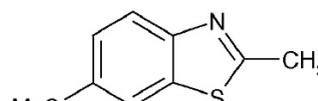


5-metoxi-2-metilbenzotiazol

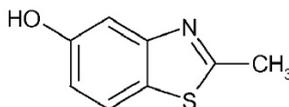
25



2,5-dimetilbenzotiazol



6-metoxi-2-metilbenzotiazol



2-metil-5-benzotiazol

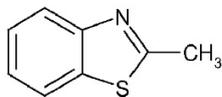
30 y
en el que el benzotiazol 2-sustituido o derivado del mismo se mantiene contenido dentro de dicho recipiente y dicho recipiente comprende material transparente a los UV.

35 3. Paquete que comprende una composición de adhesivo de cianoacrilato que comprende:

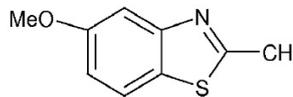
(a) un recipiente y
(b) una composición de adhesivo de cianoacrilato que comprende:

- (i) un cianoacrilato y
 (ii) un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo seleccionado de entre el grupo que consiste en:

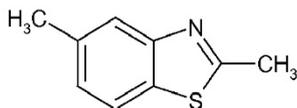
5



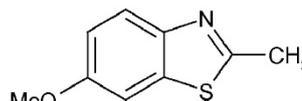
2-metil-1,3-benzotiazol



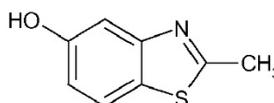
5-metoxi-2-metilbenzotiazol



2,5-dimetilbenzotiazol



6-metoxi-2-metilbenzotiazol



2-metil-5-benzotiazol

10

y
 en el que dicho recipiente comprende material opaco a los UV.

15

4. Paquete según la reivindicación 2 o 3, en el que la composición se suministra en una forma en dos componentes.

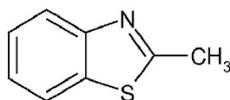
5. Paquete según la reivindicación 4, en el que la composición se encuentra empaquetada en una jeringa de doble cilindro.

20

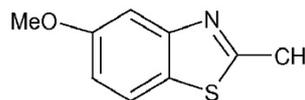
6. Paquete según la reivindicación 4, en el que por lo menos un cilindro es opaco a los UV.

7. Activador para la utilización en la activación de una composición de cianoacrilato, seleccionando dicho activador de entre el grupo que consiste en un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo seleccionado de entre el grupo que consiste en:

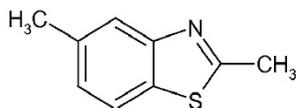
25



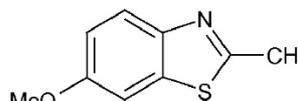
2-metil-1,3-benzotiazol



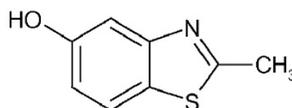
5-metoxi-2-metilbenzotiazol



2,5-dimetilbenzotiazol



6-metoxi-2-metilbenzotiazol



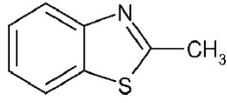
2-metil-5-benzotiazol

30

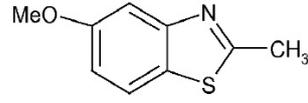
8. Método de utilización de un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo como activador para la utilización en la activación de una composición de cianoacrilato, las etapas del cual comprenden, en cualquier orden:

35

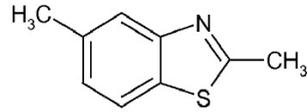
proporcionar un activador que comprende un benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo y proporcionar un cianoacrilato, en el que el benzotiazol 2-sustituido o un derivado del mismo seleccionado de entre el grupo que consiste en:



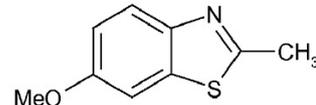
2-metil-1,3-benzotiazol



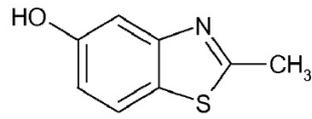
5-metoxi-2-metilbenzotiazol



2,5-dimetilbenzotiazol



6-metoxi-2-metilbenzotiazol



2-metil-5-benzotiazol

Fuerzas de unión para CA de 2 componentes -parte B

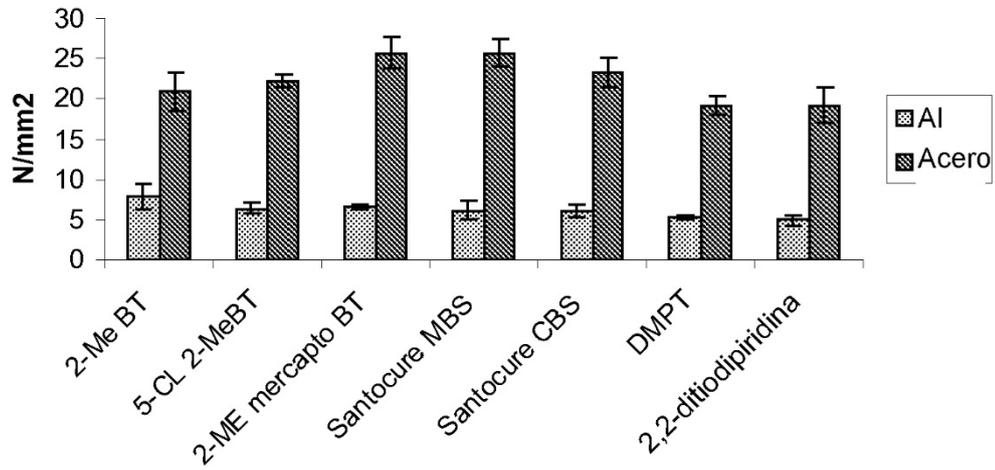


Figura 1: fuerzas de unión de CA de dos componentes - parte B

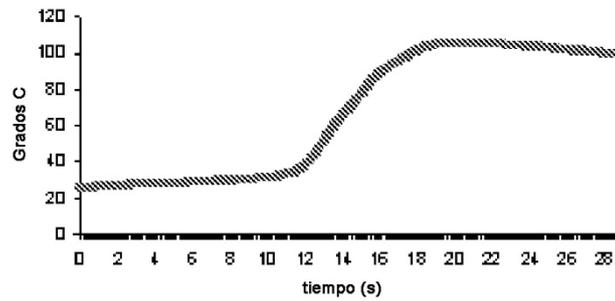


Figura 2: tiempo de curado de adhesivo utilizando 2 (2-Me BT) como activador

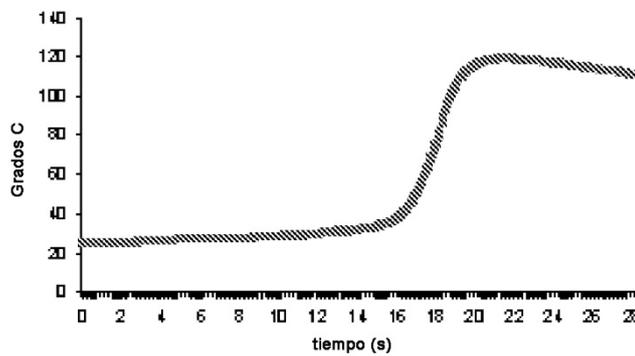


Figura 3: tiempo de curado de adhesivo utilizando 2 (2-Me BT) como activador, tras la exposición a UV

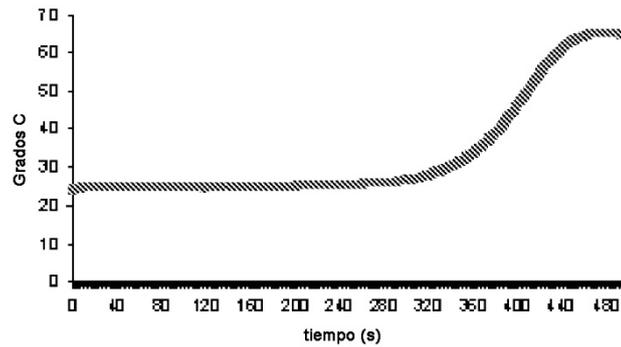


Figura 4: tiempo de curado de adhesivo utilizando 8 (5-Cl-2-Me-BT) como activador

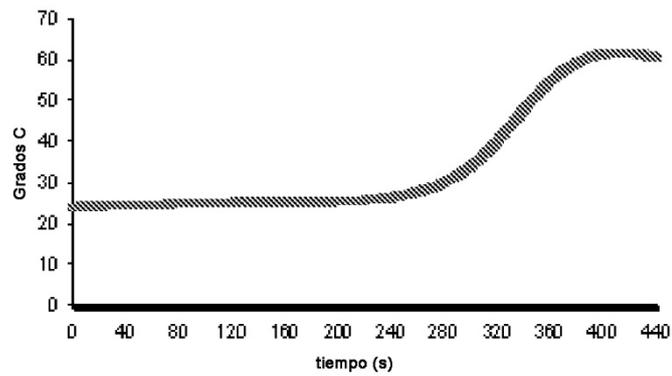


Figura 5: tiempo de curado de adhesivo utilizando 8 (5-Cl-2-Me-BT) como activador, tras la exposición a UV

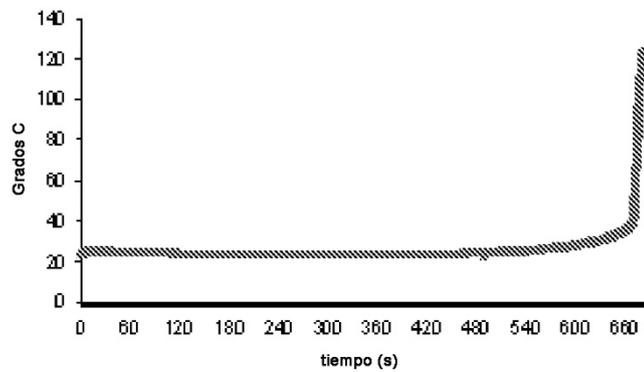


Figura 6: tiempo de curado de adhesivo utilizando 9 (2-Me-mercaptop BT) como activador

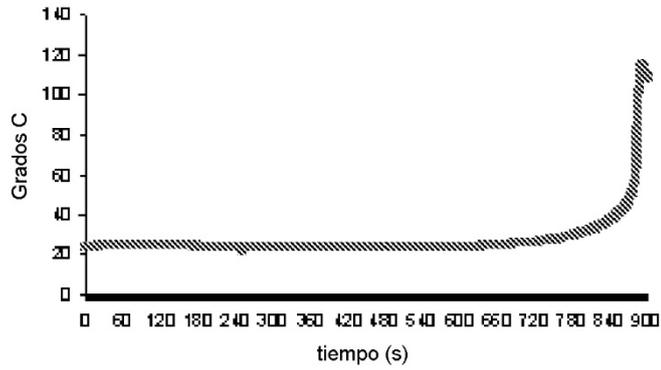


Figura 7: tiempo de curado de adhesivo utilizando 9 (2-Me-mercapto BT) como activador, tras la exposición a UV

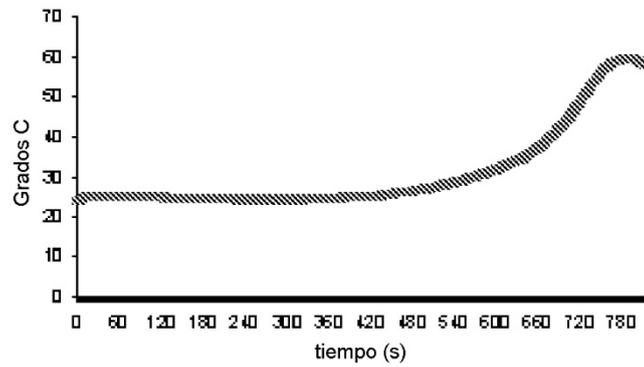


Figura 8: tiempo de curado de adhesivo utilizando 10 (Santocure MBS) como activador

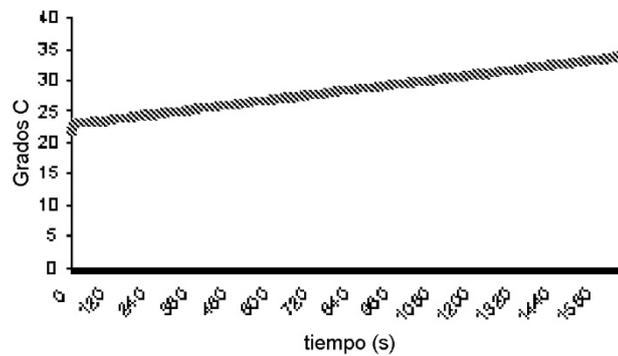


Figura 9: tiempo de curado de adhesivo utilizando 10 (Santocure MBS) como activador, tras la exposición a UV

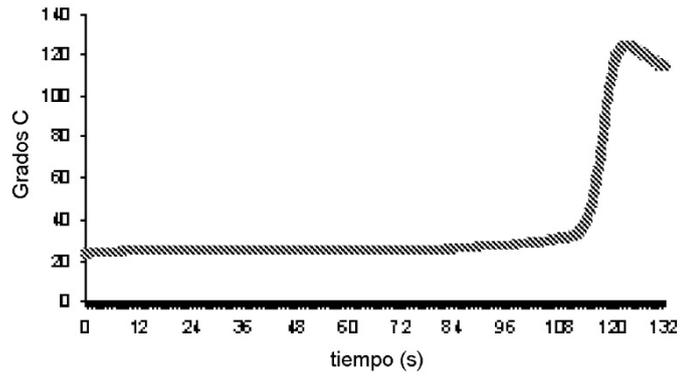


Figura 10: tiempo de curado de adhesivo utilizando 12 (Santocure CBS) como activador

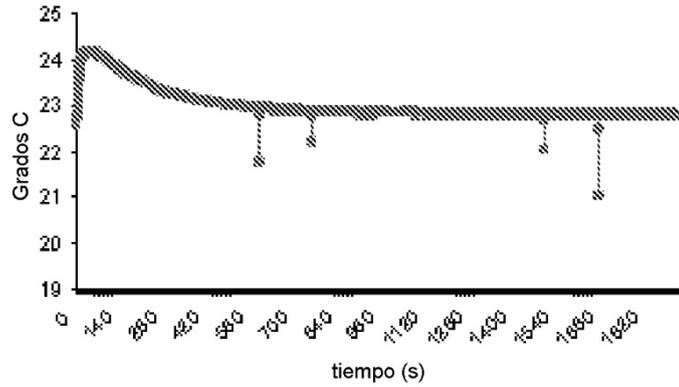


Figura 11: tiempo de curado de adhesivo utilizando 12 (Santocure CBS) como activador, tras la exposición a UV

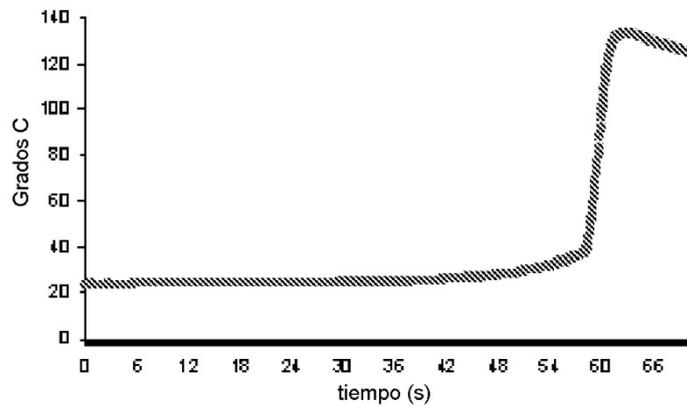


Figura 12: tiempo de curado de adhesivo utilizando 14 (DMPT) como activador

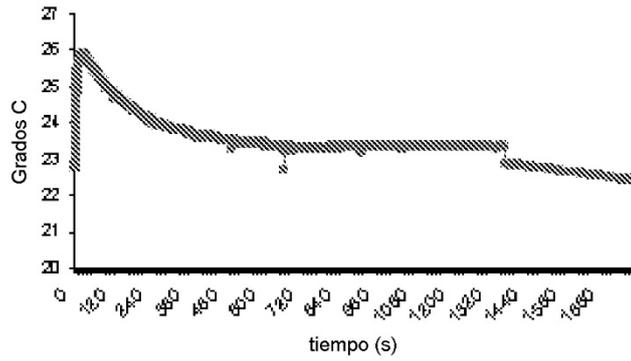


Figura 13: tiempo de curado de adhesivo utilizando 14 (DMPT) como activador, tras la exposición a UV

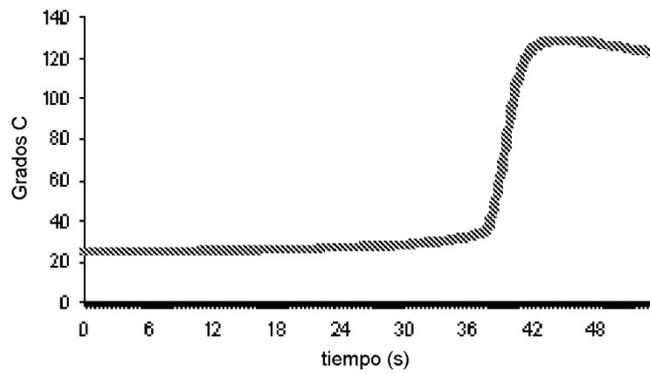


Figura 14: tiempo de curado de adhesivo utilizando 15 (2,2-ditiopiridina) como activador

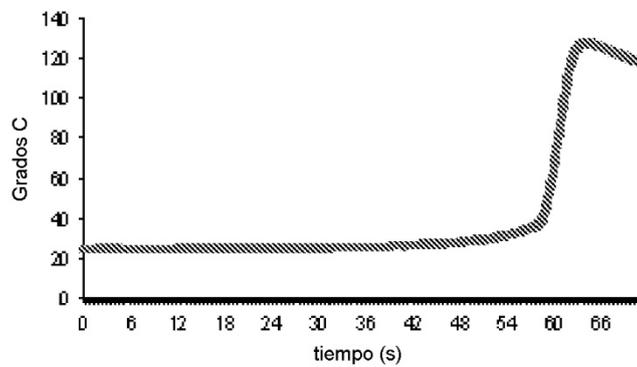


Figura 15: tiempo de curado de adhesivo utilizando 15 (2,2-ditiopiridina) como activador, tras la exposición a UV

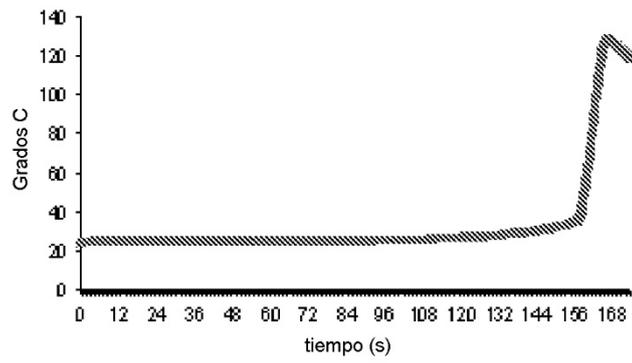


Figura 16: tiempo de curado de adhesivo utilizando 23 (2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol)

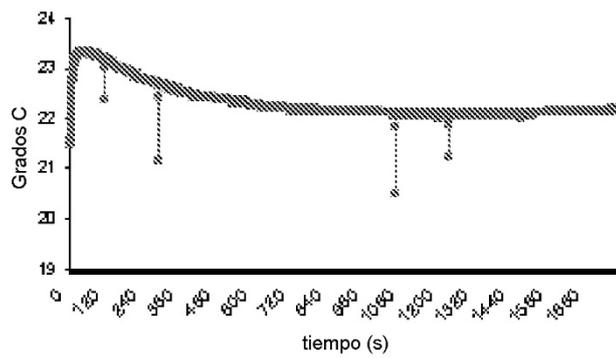


Figura 17: tiempo de curado de adhesivo 23 (2-[(terc-butilamino)tio]benzotiazol), tras la exposición a UV