

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 243**

51 Int. Cl.:

C07C 15/04 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C07D 301/02 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C07C 229/60 (2006.01)

C07C 271/38 (2006.01)

C08G 65/332 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2009 PCT/US2009/042808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2009 WO09137455**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2009 E 09743441 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2285760**

54 Título: **Aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles**

30 Prioridad:

07.05.2008 US 116634

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

11.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MESSANA, ANDREW;
JACOBINE, ANTHONY, F.,;
NAKOS, STEVEN, THOMAS y
GLASER, DAVID, M.,**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 663 243 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

Aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a aceleradores del endurecimiento novedosos que pueden ser útiles para composiciones anaerobias endurecibles, tales como adhesivos y sellantes.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Las composiciones anaerobias adhesivas, en general, son bien conocidas. Véase por ejemplo, R.D. Rich, "Anaerobic Adhesives" en Handbook of Adhesive Technology, 29, 467-79, A. Pizzi y K.L. Mittal, eds., Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1994) y las referencias citadas en los mismos. Sus usos son innumerables y las nuevas aplicaciones continúan en desarrollo.

20 Los adhesivos anaerobios convencionales incluyen comúnmente un monómero de éster de acrilato polimerizable libre de radicales, junto con un iniciador peroxi y un componente inhibidor. A menudo, dichas composiciones anaerobias adhesivas también contienen componentes aceleradores para aumentar la velocidad con que la composición se endurece.

25 Las composiciones deseables anaerobias que inducen el endurecimiento para inducir y acelerar el endurecimiento pueden incluir uno o más de sacarina, toluidinas, tales como N,N-dietil-p-toluidina ("DE-p-T") y N,N-dimetil-o-toluidina ("DM-o-T"), acetil fenilhidrazina ("APH"), ácido maléico y quinonas, tales como naftaquinona y antraquinona. Véanse por ejemplo, las Patente de los Estados Unidos n.º 3.218.305 (Krieble), 4.180.640 (Melody), 4.287.330 (Rich) y 4.321.349 (Rich).

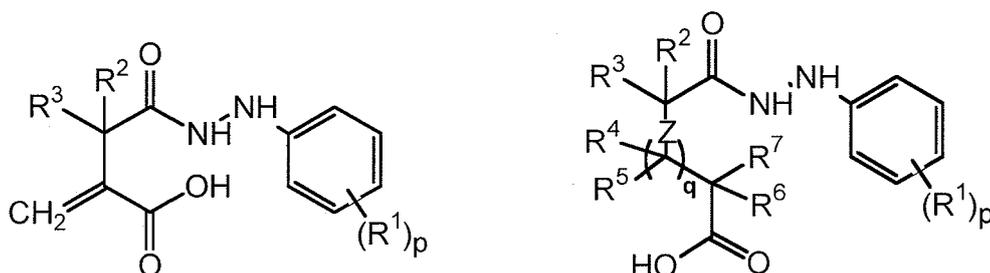
30 La sacarina y la APH se usan como componentes aceleradores del endurecimiento convencionales en sistemas de endurecimiento de adhesivos anaerobios. Los productos adhesivos anaerobios de la marca LOCTITE actualmente disponibles de Henkel Corporation usan sacarina sola o tanto sacarina como APH en la mayoría de sus adhesivos anaerobios. Estos componentes, sin embargo, se han sometido a un escrutinio regulador en ciertas partes del mundo y, por lo tanto, se han llevado a cabo esfuerzos para identificar candidatos como sustitutos.

35 Los ejemplos de otros agentes endurecedores para adhesivos anaerobios incluyen tiocaprolactama (por ejemplo, Patente de los Estados Unidos n.º 5.411.988) y tioureas [por ejemplo, Patente de los Estados Unidos n.º 3.970.505 (Hauser) (tetrametil tiourea), Documentos de patente alemana n.º DE 1 817 989 (alquil tioureas y N,N'-diciclohexil tiourea) y 2 806 701 (etileno tiourea), y Documento de patente japonesa n.º JP 07-308.757 (acil, alquil, alquilideno, alquileo y alquil tioureas)], ciertas de las últimas de las que se han usado comercialmente hasta hace aproximadamente veinte años.

45 Loctite (R&D) Ltd. descubrió una nueva clase de materiales -- pentalenos de tritadiazas -- eficaces como agentes endurecedores para composiciones anaerobias adhesivas. La adición de estos materiales en los adhesivos anaerobios como sustituto de los agentes endurecedores convencionales (tales como APH) proporciona sorprendentemente al menos velocidades de endurecimiento y propiedades físicas comparables para los productos de reacción formados a partir de los mismos. Véase la Patente de Estados Unidos n.º 6.583.289 (McArdle).

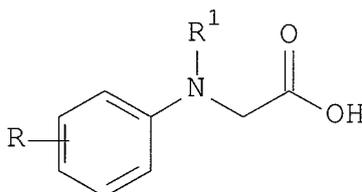
50 La Patente de Estados Unidos n.º 6.835.762 (Klemarczyk) proporciona una composición anaerobia endurecible basándose en un componente de (met)acrilato con una composición anaerobia que induce el endurecimiento sustancialmente sin acetil fenilhidrazina y ácido maléico y un compuesto anaerobio acelerador del endurecimiento que tiene el enlace - C(=O)-NH-NH- y un grupo ácido orgánico en la misma molécula, con la condición de que el compuesto anaerobio acelerador del endurecimiento excluya 1-(2-carboxiacrililoil)-2-fenilhidrazina. El acelerador anaerobio del endurecimiento está abarcado por:

55



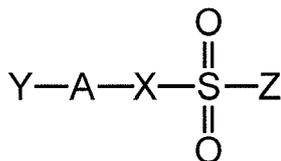
donde R^1 - R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y C_{1-4} ; Z es un enlace sencillo carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono; q es 0 o 1; y p es un número entero entre 1 y 5, ejemplos de los cuales son fenilhidrazina de 3-carboxiacrilóilo, fenilhidrazina de metil-3-carboxiacrilóilo, fenilhidrazina de 3-carboxipropanóilo y fenilhidrazina de metilen-3-carboxipropanol.

La Patente de Estados Unidos n.º 6.897.277 (Klemarczyk) proporciona una composición anaerobia endurecible basándose en un componente de (met)acrilato con una composición anaerobia que induce el endurecimiento sustancialmente sin sacarina y un compuesto anaerobio acelerador del endurecimiento dentro de la siguiente estructura



donde R se selecciona entre hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, carboxilo y sulfonato, y R^1 se selecciona entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo y aralquilo, un ejemplo del cual es fenil glicina y N-metil fenil glicina.

La Patente de Estados Unidos n.º 6.958.368 (Messana) proporciona una composición anaerobia endurecible. Esta composición está basada en un componente de (met)acrilato con una composición anaerobia que induce el endurecimiento sustancialmente sin sacarina y dentro de la siguiente estructura

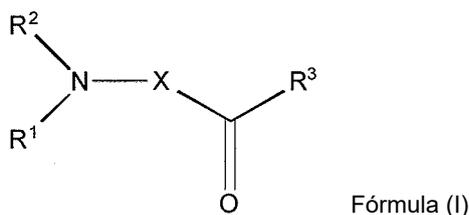


donde Y es un anillo aromático, opcionalmente sustituido en hasta cinco posiciones por un alquilo o un alcoxi C_{1-6} , o grupos halo; A es C=O, S=O o O=S=O; X es NH, O o S y Z es un anillo aromático, opcionalmente sustituido en hasta cinco posiciones por un alquilo o un alcoxi C_{1-6} , o grupos halo, o Y y Z tomados conjuntamente pueden unirse al mismo anillo aromático o sistema de anillos aromáticos, con la condición de que cuando X es NH, la sulfimida α -benzoica está excluida de la estructura. Los ejemplos del compuesto acelerador anaerobio del endurecimiento abarcados por la estructura anterior incluyen anhídrido cíclico del ácido 2-sulfobenzoico y 3H-1,2-benzoditiol-3-ona-1,1-dióxido.

A pesar del estado de la técnica, hay un deseo en curso de descubrir tecnologías alternativas para aceleradores anaerobios del endurecimiento para diferenciar los productos existentes y proporcionar garantías de suministro en el caso de escasez o cese del suministro de materias primas. Además, ya que ciertas de las materias primas usadas en la composición anaerobia que induce el endurecimiento han sido objeto en un grado u otro de escrutinio regulador, los componentes alternativos serían deseables. Por consiguiente, sería deseable identificar nuevos materiales que funcionen como componentes de endurecimiento en el endurecimiento de las composiciones endurecibles de forma anaerobia.

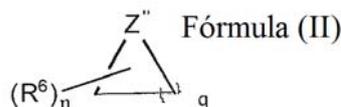
Sumario de la invención

La invención se define exclusivamente por las reivindicaciones adjuntas. En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan productos de reacción que se preparan a partir de reactantes que comprenden: a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):



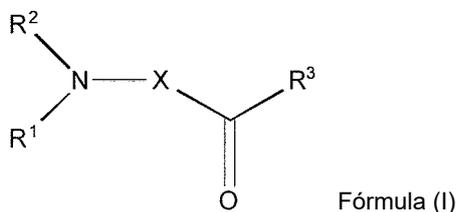
en el que en la Fórmula I: X es arileno o heteroarileno; R^1 y R^2 cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; R^3 se selecciona entre el

grupo que consiste en H, hidroxilo, alcoxi, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y b) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (II):



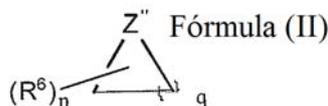
5 en el que en la Fórmula II: Z'' se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S- y -NH-; q es 1 a 4; R⁶ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y n es al menos 1, en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH.

10 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan productos de reacción que se preparan a partir de reactantes que comprenden: (a) al menos un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende: (i) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):

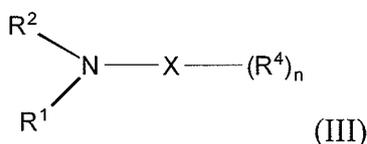


15 en el que en la Fórmula I: X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; R³ es H, hidroxilo, alcoxi, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y (ii) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (II):

20 en el que en la Fórmula II: Z'' se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S- y -NH-; q es 1 a 4; R⁶ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y n es al menos 1, en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; y (b) al menos un material con funcionalidad isocianato.

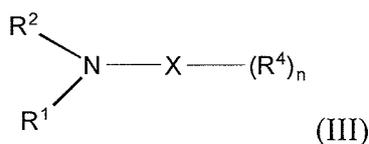


25 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan productos de reacción que se preparan a partir de reactantes que comprenden: (a) un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (III):



35 en el que en la Fórmula (III): X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; cada R⁴ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo y -C(O)R⁵; y cada R⁵, en el caso de estar presente, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxilo y alcoxi, en el que el compuesto comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; y (b) al menos un material con funcionalidad isocianato.

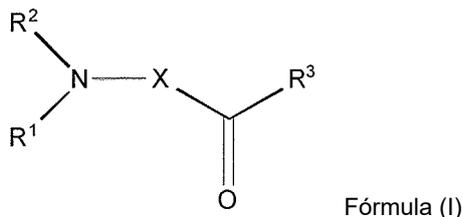
40 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan productos de reacción que se preparan a partir de reactantes que comprenden: (a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (III):



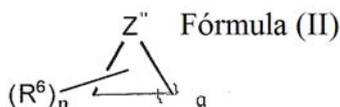
5 en el que en la Fórmula (III): X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; cada R⁴ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo y -C(O)R⁵; y cada R⁵, en el caso de estar presente, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxilo y alcoxi, en el que el compuesto comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; (b) al menos un material con funcionalidad isocianato; y (c) al menos un material funcional seleccionado entre el grupo que consiste en materiales con funcionalidad hidroxilo, materiales con funcionalidad amino, materiales con funcionalidad tio, y combinaciones y mezclas de los mismos.

También se proporcionan composiciones y productos preparados a partir de los productos de reacción anteriores.

15 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan métodos de fabricación de productos de reacción que se preparan a partir de reactantes, que comprenden hacer reaccionar: a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):

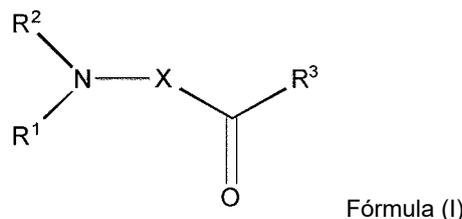


20 en el que en la Fórmula I: X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; R³ es H, hidroxilo, alcoxi, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y b) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (II):

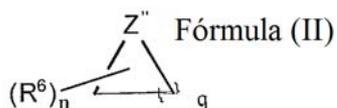


25 en el que en la Fórmula II: Z'' se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S- y -NH-; q es 1 a 4; R⁶ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y n es al menos 1, en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH.

30 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan métodos de fabricación de productos de reacción que se preparan a partir de reactantes, que comprenden hacer reaccionar: (a) al menos un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende: (i) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):

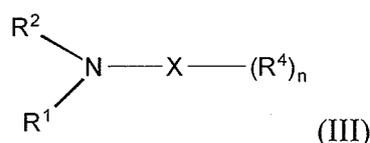


40 en el que en la Fórmula I: X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; R³ es H, hidroxilo, alcoxi, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y (ii) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (II):



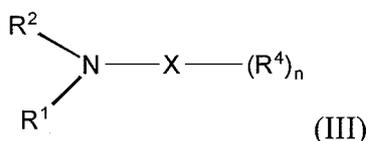
5 en el que en la Fórmula II: Z'' se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S- y -NH-; q es 1 a 4; R⁶ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y n es al menos 1, en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; y (b) al menos un material con funcionalidad isocianato.

10 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan métodos de fabricación de productos de reacción que se preparan a partir de reactantes, que comprenden hacer reaccionar: (a) un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (III):



15 en el que en la Fórmula (III): X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; cada R⁴ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo y -C(O)R⁵; y cada R⁵, en el caso de estar presente, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxilo y alcoxi, en el que el compuesto comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; y (b) al menos un material con funcionalidad isocianato.

25 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan métodos de fabricación de productos de reacción que se preparan a partir de reactantes, que comprenden hacer reaccionar: (a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (III):



30 en el que en la Fórmula (III): X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; cada R⁴ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo y -C(O)R⁵; y cada R⁵, en el caso de estar presente, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxilo y alcoxi, en el que el compuesto comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; (b) al menos un material con funcionalidad isocianato; y (c) al menos un material funcional seleccionado entre el grupo que consiste en materiales con funcionalidad hidroxilo, materiales con funcionalidad amino, materiales con funcionalidad tio, y combinaciones y mezclas de los mismos.

40 Breve descripción de las figuras

El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor al leerlos junto con los dibujos adjuntos. En los dibujos:

45 La figura 1 representa un espectro de IR de un producto de reacción DMABA-glicidol del ejemplo 1 de acuerdo con la presente invención;

La figura 2 representa un diagrama de barras de esfuerzo de torsión de rotura y residual en fijadores roscados de acero de composiciones adhesivas de control y composiciones adhesivas que incluyen un producto de reacción basado en ácido dimetilaminobenzoico-glicidol (DMABA-glicidol) de acuerdo con la presente invención;

50 La figura 3 representa un diagrama de barras de esfuerzo de torsión de rotura y residual en fijadores roscados de acero de composiciones adhesivas de control y composiciones adhesivas que incluyen un producto de reacción basado en diisocianato de tolueno de acuerdo con la presente invención; y

La figura 4 representa un diagrama de barras de esfuerzo de torsión de rotura y residual en fijadores roscados de acero de composiciones adhesivas de control y composiciones adhesivas que incluyen un producto de reacción basado en diisocianato de tolueno de acuerdo con la presente invención.

5 Descripción detallada de la invención

10 Excepto en los ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones térmicas y otros que se usan en la memoria descriptiva y reivindicaciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

15 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo. Además, cuando en el presente documento se exponen intervalos numéricos de ámbito variable, se contempla que puede usarse cualquier combinación de estos valores inclusiva de los valores citados.

20 Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

25 Tal como se usa en el presente documento, se pretende que el término "composición" abarque un producto que comprende los ingredientes especificados en las cantidades especificadas, así como cualquier producto que sea el resultado, directa o indirectamente, de la combinación de los ingredientes especificados en las cantidades especificadas.

30 Tal como se usa en el presente documento, "formado a partir de" o "preparado a partir de" indica lenguaje reivindicativo abierto, por ejemplo "que comprende". Por lo tanto, se pretende que una composición "formada a partir de" o "preparada a partir de" una lista de componentes citados sea una composición que comprende al menos estos componentes citados o el producto de reacción de al menos estos componentes citados, y puede comprender además otros, componentes no citados, durante la formación o preparación de la composición.

35 Tal como se usa en el presente documento, la frase "producto de reacción de" significa un producto o productos de reacción química de los componentes citados, y puede incluir productos de reacción parciales así como productos que reaccionaron completamente.

40 Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende abarcar oligómeros, e incluye sin limitación tanto homopolímeros como copolímeros. El término "prepolímero" significa un compuesto, Monómero u oligómero usado para preparar un polímero, e incluye sin limitación oligómeros tanto de homopolímero y copolímero. El término "oligómero" significa un polímero que consiste solamente en unas pocas unidades monoméricas hasta aproximadamente diez unidades monoméricas, por ejemplo un dímero, trímero o tetrámero.

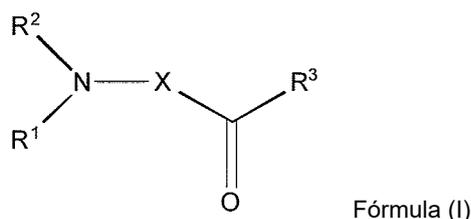
45 Tal como se usa en el presente documento, el término "endurecer" tal como se usa en relación con una composición, por ejemplo, "composición cuando está endurecida" o una "composición endurecida", significa que cualquier componente endurecible o reticulable de la composición está al menos parcialmente endurecido o reticulado. En algunas realizaciones no limitantes de la presente invención, la conversión química de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, varía entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 100 % de la reticulación completa donde reticulación completa significa reacción completa de todos los componentes reticulables. En otras realizaciones no limitantes, el grado de reticulación varía entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 80 % o entre aproximadamente el 50 % y aproximadamente el 60 % del reticulación completa. Un experto en la materia entenderá que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, puede determinarse mediante diversos métodos, tales como análisis térmico mecánico dinámico (DMA) usando un analizador de DMA, DMA 2980 de TA Instruments en un intervalo de temperatura de -65°F (-18°C) a 350°F (177°C) llevado a cabo en nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 4065-01. Este método determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de películas libres de revestimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material endurecido están relacionadas con la estructura de la red reticulada.

60 El endurecimiento de una composición polimerizable puede obtenerse sometiendo a la composición a condiciones de endurecimiento, tales como, pero sin limitación, calentamiento, etc., que conducen a la reacción de grupos

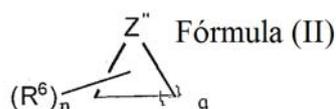
reactivos de la composición, y que tiene como resultado la polimerización y la formación de una fracción polimerizada sólida. Cuando se somete una composición polimerizable a condiciones de endurecimiento, tras la polimerización y después tiene lugar la reacción de la mayoría de los grupos reactivos, la velocidad de reacción del resto de grupos reactivos que no han reaccionado se vuelve progresivamente más lenta. En algunas realizaciones no limitantes, La composición polimerizable se puede someter a condiciones de endurecimiento hasta que experimente endurecimiento al menos de forma parcial. La expresión "al menos parcialmente endurecida" significa someter a la composición polimerizable a condiciones de endurecimiento, cuando tiene lugar la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar una fracción polimerizada sólida. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable se puede someter a condiciones de endurecimiento de forma que se obtenga un endurecimiento sustancialmente completo y en la que la exposición adicional a condiciones de endurecimiento no tiene como resultado una mejora significativa de las propiedades del polímero, tales como resistencia o dureza.

Los inventores de la presente invención han descubierto productos de reacción o resinas útiles como aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias. La adición de dichos productos de reacción como aceleradores del endurecimiento en adhesivos anaerobios como sustituto de una parte o la totalidad de la cantidad de aceleradores anaerobios del endurecimiento convencionales (tales como toluidina, acetil fenilhidrazina y/o hidroperóxido de cumeno) proporciona sorprendentemente velocidades de endurecimiento y propiedades físicas al menos comparables para los productos de reacción formados a partir de ellos, en comparación con las observadas a partir de composiciones anaerobias endurecibles convencionales. Por lo tanto, estos materiales proporcionan muchos beneficios a composiciones anaerobias adhesivas, incluyendo, pero sin limitación: reducción del olor y de preocupaciones en materia de seguridad, reducción de biodisponibilidad, buena estabilidad de formulación y buena solubilidad en composiciones anaerobias endurecibles.

Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona un producto o productos de reacción preparados a partir de reactantes que comprenden: a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):



en el que en la Fórmula I: X; R¹, R² y R³ son como se ha definido anteriormente; y b) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (II):



en el que en la Fórmula II: Z'', n, q y R⁶ son como se ha definido anteriormente, en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH.

En los compuestos de Fórmula (I) anterior, X se selecciona del grupo que consiste en arileno y heteroarileno.

Tal como se usa en el presente documento, "arileno" significa un grupo difuncional obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo arilo tal como se define a continuación.

"Arilo" significa un sistema de anillo monocíclico o multicíclico aromático que comprende de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, preferentemente aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se define en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y naftilo.

"Heteroarileno" significa un grupo difuncional obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo heteroarilo tal como se define a continuación.

"Heteroarilo" significa un sistema de anillo aromático, monocíclico o multicíclico, que comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 14 átomos en el anillo, preferentemente aproximadamente 5 a

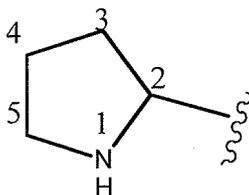
aproximadamente 10 átomos en el anillo, en el que uno o más de los átomos en el anillo es un elemento diferente del carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. Los ejemplos no limitantes de heteroarilos útiles incluyen aquellos que contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 6 átomos en el anillo.

- 5 El "heteroarilo" puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se define en el presente documento. El prefijo aza, oxa o tia antes del nombre radical heteroarilo significa que al menos uno de un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Un átomo de nitrógeno de un heteroarilo puede estar opcionalmente oxidado para dar el correspondiente N-óxido. Los ejemplos no limitantes de heteroarilos adecuados incluyen piridilo, pirazinilo, furanilo, tienilo, pirimidinilo, piridona (incluyendo piridonas N-sustituidas), isoxazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, furazanilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirazinilo, piridazinilo, quinoxalinilo, ftalazinilo, oxindolilo, imidazo[1,2-a]piridilo, imidazo[2,1-b]tiazolilo, benzofurazanilo, indolilo, azaindolilo, benzoimidazolilo, benzotienilo, quinolinilo, imidazolilo, tienopiridilo, quinazolinilo, tienopirimidilo, pirrolopiridilo, imidazopiridilo, isoquinolinilo, benzoazaindolilo, 1,2,4-triazinilo, benzotiazolilo y similares. El término "heteroarilo" también se refiere a restos heteroarilo parcialmente saturados tales como, por ejemplo, tetrahydroisoquinolilo, tetrahydroquinolilo y similares.

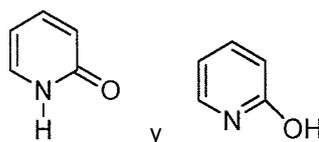
"Sustituyente de sistema de anillo" significa un sustituyente unido a un sistema de anillo aromático o no aromático que, por ejemplo, sustituye a un hidrógeno disponible en el sistema de anillo. Los sustituyentes de sistema de anillo pueden ser iguales o diferentes, estando cada uno seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroarilo, aralquilo, alquilarilo, heteroaralquilo, heteroarilalqueno, heteroarilalquino, alquilheteroarilo, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, acilo, aróilo, halo, nitro, ciano, carboxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, aralcoxycarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, $-C(=N-CN)-NH_2$, $-C(=NH)-NH_2$, $-C(=NH)-NH(\text{alquilo})$, Y_1Y_2N- , $Y_1Y_2N-\text{alquilo}-$, $Y_1Y_2NC(O)-$, $Y_1Y_2NSO_2-$ y $-SO_2NY_1Y_2$, en los que Y_1 e Y_2 pueden ser los mismos o diferentes y se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo y aralquilo. "Sustituyente de sistema de anillo" también puede querer decir un único resto que sustituye simultáneamente dos hidrógenos disponibles en dos átomos de carbono adyacentes (un H en cada carbono) en un sistema de anillo.

El término "sustituido" quiere decir que uno o más hidrógenos en el átomo designado se sustituyen con una selección de entre el grupo indicado, con la condición de que no se exceda la valencia normal del átomo designado en las circunstancias existentes y de que la sustitución dé como resultado un compuesto estable. Solo se permiten las combinaciones de sustituyentes y/o variables en caso de que dichas combinaciones den como resultado compuestos estables. Por "compuesto estable" o "estructura estable" se pretende indicar un compuesto que es lo suficientemente robusto como para sobrevivir a su aislamiento hasta un grado de pureza útil a partir de una mezcla de reacción, y su formulación en un agente terapéutico eficaz. La frase "opcionalmente sustituido" significa sustitución opcional con los grupos, radicales o restos especificados.

Debe observarse que en sistemas de anillo que contienen heteroátomos de esta invención, no hay grupos hidroxilo en átomos de carbono adyacentes a un N, O o S, así como no hay grupos N o S en carbono adyacente a otro heteroátomo. Por lo tanto, por ejemplo, en el anillo:



no hay ningún $-OH$ unido directamente a carbonos marcados 2 y 5. Debe observarse también que formas tautoméricas tales como, por ejemplo, los restos:



se consideran equivalentes en ciertas realizaciones de esta invención.

Debe observarse también que se supone que cualquier carbono así como heteroátomo con valencias insatisfechas en el texto, esquemas, ejemplos y tablas en el presente documento tiene el número suficiente de átomos de hidrógeno para satisfacer las valencias.

Cuando cualquier variable (por ejemplo, arileno, alquilo, R^2 , etc.) tiene lugar más de una vez en cualquier constituyente o en la Fórmula I, etc., su definición en cada caso es independiente de su definición en cualquier otro caso.

- 5 En los compuestos de Fórmula (I), R^1 y R^2 cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo.

10 "Alquilo" significa un grupo hidrocarburo alifático que puede ser lineal o ramificado y que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en la cadena, de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono en la cadena, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono en la cadena. Ramificado significa que uno o más grupos alquilo inferior tales como metilo, etilo o propilo, están unidos a una cadena alquilo lineal. "Alquilo inferior" significa un grupo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena que puede ser lineal o ramificada. El grupo alquilo puede estar sin sustituir u opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes, estando cada sustituyente seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, alcoxi, alquiltio, amino, -NH(alquilo), -NH(cicloalquilo), -N(alquilo)₂, carboxi y -C(O)O- alquilo. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y t-butilo. En algunas realizaciones no limitantes, R^1 y R^2 son cada uno alquilo, tal como metilo.

20 "Hidroxialquilo" significa un grupo HO-alquilo- en el que alquilo es como se ha definido anteriormente. Los hidroxialquilos preferidos contienen alquilo inferior. Los ejemplos no limitantes de grupos hidroxialquilo adecuados incluyen hidroximetilo e hidroxietilo.

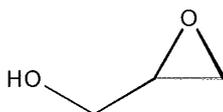
25 "Alcoxi" significa un grupo alquil-O- en el que el grupo alquilo es como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. El enlace con el resto original es a través del oxígeno del éter. "Alcoxialquilo" significa un grupo alcoxi-alquilo- en el que alcoxi es como se ha definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxialquilo adecuados incluyen metoxialquilo.

30 "Aminoalquilo" significa un grupo amino-alquilo- en el que el grupo alquilo es como se ha descrito anteriormente. El enlace con el resto original es a través del grupo alquilo.

"Tioalquilo" significa un grupo tio-alquilo- en el que el grupo alquilo es como se ha descrito anteriormente. El enlace con el resto original es a través del grupo alquilo.

- 35 En los compuestos de Fórmula (I) anterior, R^3 se selecciona entre el grupo que consiste en H, hidroxilo, alcoxi, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo. En algunas realizaciones no limitantes, R^3 es hidroxilo o metoxi.

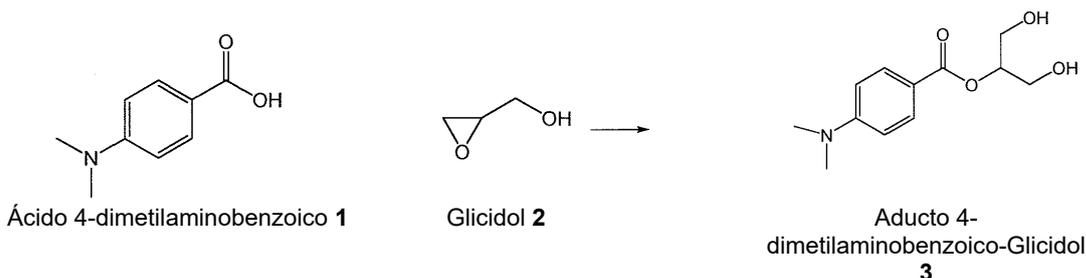
40 En los compuestos de Fórmula (II) anterior, Z^n se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S- y -NH-; q puede ser de 1 a 4; R^6 puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo y tioalquilo; y n es al menos 1. En otra realización, el reactante representado por la Fórmula (VI) es glicidol:



45 Como se ha analizado anteriormente, el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción comprende dos o tres grupos funcionales colgantes. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción comprende dos o tres grupos funcionales hidroxilo colgantes.

50 En una realización no limitante, el compuesto de Fórmula (I) es ácido dimetilaminobenzoico ("DMABA").

55 En otra realización no limitante, el producto de reacción se prepara a partir de DMABA (un compuesto de Fórmula (I), mostrado como compuesto 1 a continuación) y glicidol (un compuesto de Fórmula (II), mostrado como compuesto 2 a continuación) para formar 1,3-dihidroxiopropan-2-il 4-(dimetilamino)benzoato (aducto de 4-dimetilaminobenzoico-glicidol, mostrado como compuesto 3 a continuación) tal como se muestra en el esquema de reacción a continuación:



En algunas realizaciones no limitantes, la relación molar del compuesto o compuestos de Fórmula (I) respecto al compuesto o compuestos de Fórmula (II) puede variar entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:5, o aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:3, o aproximadamente 1:1.

5 En algunas realizaciones no limitantes, la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente. En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto de Fórmula (I) se disuelve en disolvente antes de la reacción con el compuesto de Fórmula (II). Los ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, alcoholes minerales, alcoholes, tales como metanol, etanol o butanol, hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, éteres de glicol tales como éter monobutílico de etilenglicol, ésteres, alifáticos, y mezclas de cualquiera de los
10 anteriores. En algunas realizaciones, el disolvente residual se extrae del producto o productos de reacción, por ejemplo, mediante destilación o cromatografía.

En algunas realizaciones no limitantes, el producto o productos de reacción se purifican para retirar impurezas, tales como subproductos de reacción o impurezas que acompañan a los reactantes tales como vehículos. El producto o productos de reacción pueden purificarse, por ejemplo, por filtración, extracción o cromatografía, de modo que el
15 producto o productos de reacción purificados estén esencialmente libres de impurezas, o comprendan menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso de impurezas, o estén libres de impurezas.

Métodos de fabricación el producto de reacción de compuesto o compuestos de Fórmula (I) y compuesto o compuestos de Fórmula (II) se analizan en detalle a continuación.

La invención se define exclusivamente por las reivindicaciones adjuntas. Se desvela un producto o productos de reacción (A) preparados a partir de reactantes que comprende: (1) el producto de reacción anterior de compuesto o compuestos de Fórmula (I) y compuesto o compuestos de Fórmula (II) que comprende al menos dos grupos
25 funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; y (2) al menos un material con funcionalidad isocianato.

En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción de compuesto o compuestos de Fórmula (I) y compuesto o compuestos de Fórmula (II) puede comprender de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 99 por ciento en peso del peso total de los reactantes usados para preparar el producto de reacción, o de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 95 por ciento en peso, o aproximadamente el 85 por ciento en peso de los reactantes. En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad isocianato puede comprender de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 por ciento en peso del peso total de los reactantes usados para preparar el producto de reacción, o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30 por ciento en peso, o
35 aproximadamente el 25 por ciento en peso de los reactantes.

En algunas realizaciones no limitantes, El producto o productos de reacción del compuesto o compuestos funcionales hidroxilo-, amino- y/o tio analizados anteriormente con material o materiales con funcionalidad isocianato pueden tener funcionalidad de isocianato residual.

En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción del compuesto o compuestos funcionales hidroxilo-, amino- y/o tio con material o materiales con funcionalidad isocianato pueden tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 100 a aproximadamente 20.000 gramos/mol, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 gramos/mol, o aproximadamente 3.000 gramos/mol.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "material con funcionalidad isocianato" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos uno o al menos dos grupos funcionales -N=C=O y/o al menos uno al menos dos grupos -N=C=S (isotiocianato). Los isocianatos monofuncionales pueden usarse como terminadores de cadena o para proporcionar grupos terminales durante la polimerización. Tal como se usa en el presente documento, "poliisocianato" significa un isocianato que comprende al menos dos grupos funcionales -N=C=O, tales como diisocianatos o triisocianatos, así como dímeros y trímeros o biurets de los isocianatos y mezclas de los mismos. Los isocianatos adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo con funcionalidad hidroxilo. Los isocianatos útiles en la presente invención pueden ser ramificados o sin ramificar.

55

Los isocianatos útiles en la presente invención incluyen isocianatos "modificados", "sin modificar" y mezclas de los "modificados" y los "sin modificar". Los isocianatos pueden tener grupos isocianato "libres", "bloqueados" o parcialmente bloqueados. El término "modificado" significa que los isocianatos mencionados anteriormente se cambian de forma conocida para introducir grupos biuret, urea, carbodiimida, uretano o isocianato o grupos bloqueantes. En algunas realizaciones no limitantes, el isocianato "modificado" se obtiene por procesos de cicloadición para producir dímeros y trímeros del isocianato, es decir, poliisocianatos. Los grupos isocianato libres son extremadamente reactivos. Para controlar la reactividad de los componentes que contienen grupos isocianato, los grupos NCO pueden bloquearse con ciertos compuestos orgánicos seleccionados que convierten el grupo isocianato inerte en compuestos de hidrógeno reactivos a temperatura ambiente. Cuando se calientan a temperaturas elevadas, por ejemplo, que varían de aproximadamente 90°C a aproximadamente 200°C, los isocianatos bloqueados liberan el agente bloqueante y reaccionan de la misma forma que el isocianato sin bloquear o libre.

Generalmente, los compuestos usados para bloquear los isocianatos son compuestos orgánicos que tienen átomos de hidrógeno activos, por ejemplo, alcoholes volátiles, épsilon-caprolactamas o compuestos cetoxima. Los ejemplos no limitantes de compuestos bloqueantes adecuados incluyen fenol, cresol, nonilfenol, épsilon-caprolactama y metil etil cetoxima.

Tal como se usa en el presente documento, el NCO en la relación NCO:OH representa el isocianato libre de los materiales que contienen isocianato libre y de los materiales que contienen isocianato bloqueado o parcialmente bloqueado después de la liberación del agente bloqueante. En algunos casos, no es posible retirar todo el agente bloqueante. En esas situaciones, se usaría más del material que contiene isocianato bloqueado para alcanzar el nivel deseado de NCO libre.

El peso molecular del material isocianato funcional puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el peso molecular promedio en número (Mn) de cada uno puede ser al menos aproximadamente 100 gramos/mol, o al menos aproximadamente 150 gramos/mol, o menos de aproximadamente 15.000 gramos/mol o menos de aproximadamente 5.000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número puede determinarse usando métodos conocidos, tales como mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un poliestireno convencional.

Los ejemplos no limitantes de materiales funcionales de isocianato adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, dímeros y trímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Cuando se usa un poliisocianato aromático, generalmente se debe tener cuidado en seleccionar un material que no haga que el poliuretano se coloree (por ejemplo, amarillo).

En algunas realizaciones no limitantes, los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos pueden comprender de aproximadamente 6 a aproximadamente 100 átomos de carbono enlazados en una cadena recta o ciclada y pueden tener dos grupos terminales reactivos de isocianato.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos de cadena recta tales como diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-Undecanotriisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, bis(isocianatoetil)-carbonato y bis(isocianatoetil)éter.

Otros ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos ramificados tales como diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil)octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster metílico de lisinatriisocianato y éster metílico de lisinadiisocianato.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen compuestos dinucleares con puentes de un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 1,1'-metilénbis-(4-isocianatociclohexano) o 4,4'-metilén-bis-(ciclohexil isocianato) (tal como DESMODUR W disponible en el mercado de Bayer Corp.), 4,4'-isopropilideno-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, 3-isocianato de metil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato (un isocianato ramificado también conocido como diisocianato de isofozona o IPDI) que está disponible en el mercado de Arco Chemical Co. y diisocianato de meta-tetrametilxilileno [un isocianato ramificado también conocido como 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno que está disponible en el mercado de Cytec Industries Inc. con el nombre comercial de TMXDI Isocianato (Meta) Alifático] y mezclas de los mismos.

Otros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares útiles incluyen aquellos formados a través de un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono incluidos, y que puede sustituirse con nitro, cloro, alquilo, alcoxi y otros grupos que no son reactivos con los grupos hidroxilo (o hidrógenos activos) con la condición de que no estén situados de tal forma que conviertan el grupo isocianato en no reactivo. Asimismo, pueden usarse los diisocianatos aromáticos hidrogenados

tales como el diisocianato de tolueno hidrogenado. También pueden usarse los diisocianatos dinucleares en los que uno de los anillos está saturado y el otro insaturado, que se preparan hidrogenando parcialmente los diisocianatos aromáticos tales como los diisocianatos de difenil metano, diisocianato de difenil isopropilideno y diisocianato de difenileno.

5 También pueden usarse las mezclas de diisocianatos cicloalifáticos con diisocianatos alifáticos y/o con diisocianatos aromáticos. Un ejemplo es 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) con mezclas isoméricas comerciales de diisocianato de tolueno o diisocianato de meta-fenileno.

10 Pueden usarse tioisocianatos que corresponden a los diisocianatos anteriores, así como compuestos mixtos que contienen tanto un isocianato como un grupo tioisocianato.

Ejemplos no limitantes de los materiales con funcionalidad isocianato adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno), DESMODUR N 3400 (60 % de dímero de diisocianato de hexametileno y 40 % de trímero de diisocianato de hexametileno), que están disponibles en el mercado de Bayer Corp.

20 Otros ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos etilénicamente insaturados; poliisocianatos alicíclicos; poliisocianatos aromáticos; poliisocianatos alifáticos; derivados de isocianatos halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados por carbodiimida, modificados por urea y modificados por biuret; y productos dimerizados y trimerizados de isocianatos.

25 Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen diisocianato de buteno y 1,3-butadien-1,4-diisocianato. Los ejemplos no limitantes de diisocianatos alicíclicos adecuados incluyen diisocianato de isofozona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

35 Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de α,α' -xileno, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, bis(isocianatoetil)ftalato, triisocianato de mesitileno y 2,5-di(isocianatometil)furano, diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenceno, diisocianato de benceno, triisocianato de benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de toluidina, triisocianato de toluidina, diisocianato de tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, trifenilmetano triisocianato, diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaisocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

40 En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad isocianato puede comprender al menos un triisocianato o al menos un trímero de poliisocianato. Los ejemplos no limitantes de dichos isocianatos incluyen los triisocianatos aromáticos tales como tris(4-iso-cianatofenil)metano (DESMODUR R), 1,3,5-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-2,3,6-trioxohexahidro-1,3,5 triazina (DESMODUR IL); aductos de diisocianatos aromáticos tales como el aducto de diisocianato de 2,4-tolileno (TDI, 2,4-diisocianatotolueno) y trimetilolpropano (DESMODUR L); y de triisocianatos alifáticos tales como N-isocianatohexilaminocarbonil-N,N'-bis(isocianatohexil)urea (DESMODUR N), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-isocianatohexil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR N3390), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexilmetil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR Z4370) y diisocianato de 4-(isocianatometil)-1,8-octano. Los productos DESMODUR anteriores están disponibles en el mercado de Bayer Corp. También son útiles biuret de hexanodiisocianato, diisocianato de metano polimérico y diisocianato de isofozona polimérico. Trímeros de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofozona y diisocianato de tetrametilxileno

60 En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad isocianato es un compuesto cicloalifático, tal como un compuesto dinuclear con puentes de un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono.

65 En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad isocianato es un diisocianato, tal como metilén bis(fenil isocianato) (también conocido como MDI); diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI); una mezcla 80:20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (también conocido como TDI); ciclohexilisocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-

trimetilo (IPDI); diisocianato de m-tetrametil xileno (TMXDI); diisocianato de hexametileno (HDI); y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) (disponible en el mercado como Desmodur W).

5 En algunas realizaciones no limitantes, los materiales con funcionalidad isocianato pueden comprender (met)acrilatos con funcionalidad isocianato.

10 En algunas realizaciones no limitantes, se hace reaccionar un producto o productos de reacción con funcionalidad hidroxilo de un compuesto o compuestos de Fórmula (I) y un compuesto o compuestos de Fórmula (II) con materiales con funcionalidad isocianato para formar enlaces uretano. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción con funcionalidad hidroxilo de un compuesto o compuestos de Fórmula (I) y un compuesto o compuestos de Fórmula (II) se hacen reaccionar con un compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato y posteriormente se hacen reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo, para producir un polímero o resina a base de di(met)acrilato que incluye un resto acelerador funcional.

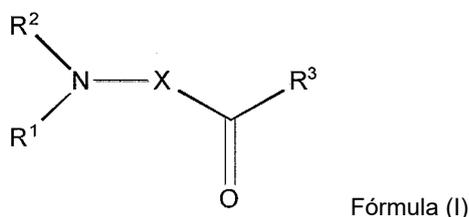
15 En algunas realizaciones no limitantes, se hace reaccionar un producto o productos de reacción con funcionalidad amino de un compuesto o compuestos de Fórmula (I) y un compuesto o compuestos de Fórmula (II) con materiales con funcionalidad isocianato para formar enlaces urea. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción con funcionalidad amino de un compuesto o compuestos de Fórmula (I) y un compuesto o compuestos de Fórmula (II) se hacen reaccionar con un compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de urea con funcionalidad isocianato y posteriormente se hacen reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo, para producir un polímero o resina a base de di(met)acrilato que incluye un resto acelerador funcional.

20 En algunas realizaciones no limitantes, se hace reaccionar un producto o productos de reacción con funcionalidad tiol de un compuesto o compuestos de Fórmula (I) y un compuesto o compuestos de Fórmula (II) con materiales con funcionalidad isocianato para formar enlaces carbamatoato. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción con funcionalidad tiol de un compuesto o compuestos de Fórmula (I) y un compuesto o compuestos de Fórmula (II) se hacen reaccionar con un compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de carbamatoato con funcionalidad isocianato y posteriormente se hacen reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo, para producir un polímero o resina a base de di(met)acrilato que incluye un resto acelerador funcional.

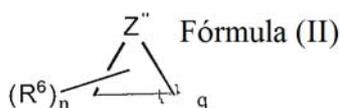
25 En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción puede tener funcionalidad isocianato residual que puede hacerse reaccionar además con acrilatos con funcionalidad hidroxilo, amino y/o tio, combinaciones de los mismos (tales como acrilatos que tienen funcionalidad hidroxilo y amino), y mezclas de los mismos (tales como un acrilato o acrilatos con funcionalidad hidroxilo y un acrilato o acrilatos con funcionalidad tio), como se analiza a continuación en detalle.

30 En algunas realizaciones no limitantes, el producto o productos de reacción se purifican para retirar impurezas, tales como subproductos de reacción o impurezas que acompañan a los reactantes tales como vehículos, como se ha analizado anteriormente.

35 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan métodos de fabricación de productos de reacción que se preparan a partir de reactantes, que comprenden hacer reaccionar: a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):

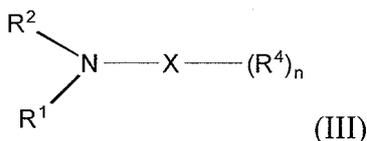


50 y b) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (II):

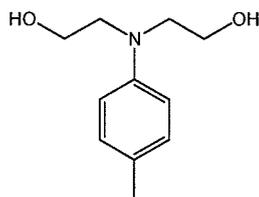


La reacción del compuesto o compuestos de Fórmula (I) y el compuesto o compuestos de Fórmula (II) puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente como se ha analizado anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto o compuestos de Fórmulas (I) y/o (II) pueden disolverse en el disolvente. El compuesto o compuestos de Fórmula (II) puede añadirse a la mezcla, se le deja emitir calor y, si fuese necesario, se calienta a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C, o aproximadamente 60°C, durante de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 7 días. El disolvente puede retirarse al vacío, si se desea, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 60°C y 100 torr y enfriarse, si se desea.

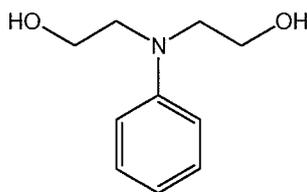
En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan productos de reacción que se preparan a partir de reactantes que comprenden: (a) un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (III):



en el que en la Fórmula (III): X, R¹, R², R⁴ y R⁵ son como se han descrito anteriormente y el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; y (b) al menos un material con funcionalidad isocianato como se ha descrito anteriormente. Restos adecuados X, R¹, R² para compuestos de Fórmula (III) se describen en detalle anteriormente con respecto a compuestos de Fórmula (I). Cada R⁴ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo y -C(O)R⁵. En algunas realizaciones no limitantes, R⁴ es -C(O)R⁵ o -CH₃. Cada R⁵, en el caso de estar presente, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxilo y alcoxi. En algunas realizaciones no limitantes, R⁴ es hidroxilo. En algunas realizaciones no limitantes, los compuestos adecuados de Fórmula (III) pueden incluir toliliminodietanol, Tal como 2,2'-(p-Toliliminodietanol):



En algunas realizaciones no limitantes, los compuestos adecuados de Fórmula (III) pueden incluir fenildietanolamina, tal como N-fenildietanolamina:



En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto o compuestos de Fórmula (III) pueden comprender de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso del peso total de los reactantes usados para preparar el producto de reacción. En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad isocianato puede comprender de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso del peso total de los reactantes usados para preparar el producto de reacción, o de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30 por ciento en peso, o aproximadamente el 25 por ciento en peso.

En algunas realizaciones no limitantes, se hace reaccionar un producto o productos de reacción con funcionalidad hidroxilo de un compuesto o compuestos de Fórmula (III) con materiales con funcionalidad isocianato para formar enlaces uretano. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción con funcionalidad hidroxilo de un compuesto o compuestos de Fórmula (III) se hacen reaccionar con un compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato y posteriormente se hacen reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo, para producir un polímero o resina a base de di(met)acrilato que incluye un resto acelerador funcional.

En algunas realizaciones no limitantes, se hace reaccionar un producto de reacción con funcionalidad amino de un compuesto o compuestos de Fórmula (III) con materiales con funcionalidad isocianato para formar enlaces urea. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción con funcionalidad amino de un compuesto o compuestos

de Fórmula (III) se hacen reaccionar con un compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de urea con funcionalidad isocianato y posteriormente se hacen reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo, para producir un polímero o resina a base de di(met)acrilato que incluye un resto acelerador funcional.

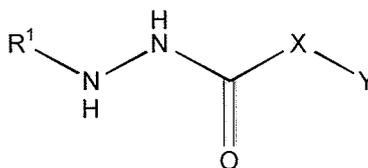
En algunas realizaciones no limitantes, se hace reaccionar un producto de reacción con funcionalidad tiol de un compuesto o compuestos de Fórmula (III) con materiales con funcionalidad isocianato para formar enlaces carbamatoato. En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción con funcionalidad tiol de un compuesto o compuestos de Fórmula (III) se hacen reaccionar con un compuesto o compuestos de poliisocianato para formar un prepolímero de carbamatoato con funcionalidad isocianato y posteriormente se hacen reaccionar con un monómero de (met)acrilato reactivo, tal como un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo, para producir un polímero o resina a base de di(met)acrilato que incluye un resto acelerador funcional.

En algunas realizaciones no limitantes, el producto de reacción puede tener funcionalidad isocianato residual que puede hacerse reaccionar además con materiales con funcionalidad hidroxilo, tiol y/o amino, tales como acrilatos con funcionalidad hidroxilo, tiol y/o amino, como se analiza a continuación en detalle.

En algunas realizaciones no limitantes, el producto o productos de reacción se purifican para retirar impurezas, tales como subproductos de reacción o impurezas que acompañan a los reactantes tales como vehículos, como se ha analizado anteriormente. Los métodos de fabricación de los productos de reacción de un compuesto o compuestos de Fórmula (III); y (b) un material o materiales con funcionalidad isocianato se analizan en detalle a continuación.

En algunas realizaciones no limitantes, los reactantes pueden comprender además al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (IV):

Fórmula (IV)



en el que en la Fórmula IV: R¹ se selecciona del grupo que consiste en arilo y heteroarilo; X se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo, -O-, -S-, -NH-, alquileo, cicloalquileo, heterociclileno, arileno, alcarileno y heteroarileno; Y es un grupo alquileo sustituido que comprende una cadena principal de alquileo que tiene al menos dos átomos de carbono contiguos y que opcionalmente puede estar interrumpido por uno o más restos -O-, -S- o -NH-, con la condición de que cada resto -O-, -S- o -NH- de Y, en el caso de estar presente, no esté adyacente a un -O-, -S- o -NH- de X, en el que el grupo alquileo de Y tiene sustituyentes que se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂, -SH, cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo, o dos átomos de hidrógeno en el mismo átomo de carbono de Y se sustituyen por carbonilo, y en el que al menos dos sustituyentes de Y se seleccionan, cada uno, independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH, y con la condición de que cada uno de los grupos -OH, -NH₂ o -SH no esté unido al mismo átomo de carbono de Y o un resto -O-, -S- o -NH- de la cadena principal de Y.

Tal como se usa en el presente documento, "alquileo" significa un grupo difuncional obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo tal como se define a continuación. Los ejemplos no limitantes de grupos alquileo incluyen metileno, etileno y propileno.

"Heterociclileno" significa un grupo difuncional obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo heterociclilo tal como se define a continuación. "Heterociclilo" significa un sistema de anillo monocíclico o multicíclico, saturado, no aromático, que comprende de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos en el anillo, preferentemente aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos en el anillo, en el que uno o más de los átomos en el sistema de anillo es un elemento diferente del carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. No hay ningún átomo de oxígeno y/o azufre adyacente presente en el sistema de anillo. Los heterociclilos preferidos contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 6 átomos en el anillo. El prefijo aza, oxa o tia antes del nombre radical heterociclilo significa que al menos uno de un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Cualquier -NH en un anillo heterociclilo puede existir protegido tal como, por ejemplo, como un grupo -N(Boc), -N(CBz), -N(Tos) y similares; dichas protecciones también se desvelan. El heterociclilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se ha definido anteriormente. El átomo de nitrógeno o de azufre del heterociclilo puede estar opcionalmente oxidado para dar el correspondiente N-óxido, S-óxido o S,S-dióxido. Los ejemplos no limitantes de anillos heterociclilo monocíclicos adecuados incluyen piperidilo, pirrolidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tiazolidinilo, 1,4-dioxanilo, tetrahidrofurano, tetrahidrotiofenilo, lactama, lactona, y similares.

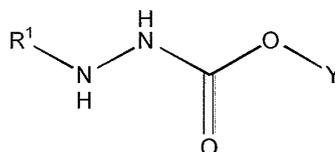
"Aralquileno" significa un grupo difuncional obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo aralquilo tal como se define a continuación. "Aralquilo" o "alquilarilo" significa un grupo alquil-arilo- en el que el alquilo y arilo son como se han descrito anteriormente. Los arilalquilos preferidos comprenden un grupo alquilo inferior. Un ejemplo no limitante de grupos alquilarilo adecuados es toliolo. El enlace con el resto original es a través del arilo.

5 En los compuestos de Fórmula (IV), Y es un grupo alquileno sustituido que comprende una cadena principal de alquileno que tiene al menos dos átomos de carbono contiguos. El grupo alquileno Y opcionalmente puede estar interrumpido por uno o más restos -O-, -S- o -NH-, con la condición de que cada resto -O-, -S- o -NH- de Y, en el caso de estar presente, no esté adyacente a un -O-, -S- o -NH- de X. El grupo alquileno de Y tiene sustituyentes que se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂, -SH, cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo, o dos átomos de hidrógeno en el mismo átomo de carbono de Y se sustituyen por carbonilo. Tal como se usa en el presente documento, "cicloalquilo" significa un sistema de anillo mono- o multicíclico, no aromático que comprende de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono en el anillo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 átomos en el anillo. El cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se ha definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos monocíclicos adecuados incluyen ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos multicíclicos adecuados incluyen 1-decalinilo, norbornilo, adamantilo y similares.

20 Al menos dos sustituyentes de Y se seleccionan, cada uno, independientemente entre el grupo que consiste en OH, -NH₂ y -SH, con la condición de que cada uno de los grupos -OH, -NH₂ o -SH no esté unido al mismo átomo de carbono de Y o un resto -O-, -S- o -NH- de la cadena principal de Y. En algunas realizaciones no limitantes, Y comprende dos o tres sustituyentes -OH.

25 En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto o compuestos de acuerdo con la Fórmula (IV) se representan mediante la Fórmula estructural IV(a) a continuación:

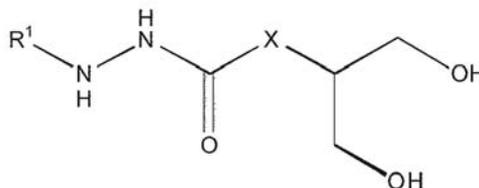
Fórmula (IV(a))



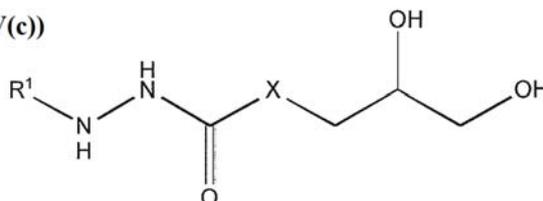
30 en la que R¹ e Y son como se han descrito anteriormente.

En algunas realizaciones no limitantes, Los compuestos de acuerdo con la Fórmula (IV) se representan mediante la Fórmula estructural IV(b) y la Fórmula estructural IV(c) tal como se ilustra a continuación:

Fórmula (IV(b))



Fórmula (IV(c))

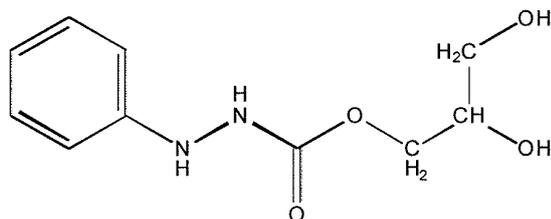


35 en las que X y R¹ son como se han descrito anteriormente.

En una realización, un compuesto de acuerdo con la Fórmula (IV) se representa mediante la Fórmula estructural (A1):

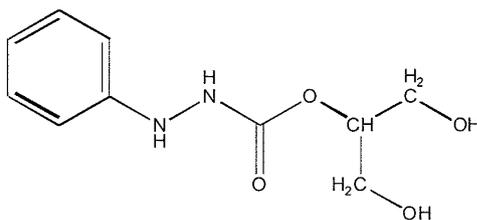
40

Fórmula (A1)



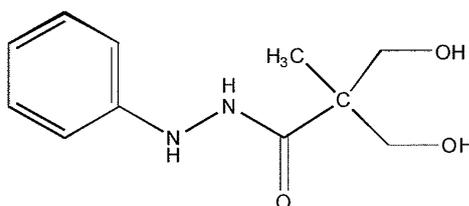
En otra realización, un compuesto de acuerdo con la Fórmula (IV) se representa mediante la Fórmula estructural (B1):

Fórmula (B1)



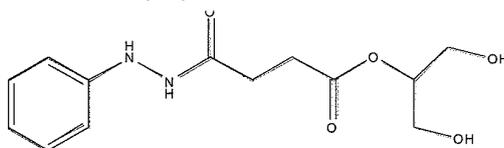
5 En otra realización, un compuesto de acuerdo con la Fórmula (IV) se representa mediante la Fórmula estructural (C1):

Fórmula (C1)



10 En otra realización, un compuesto de acuerdo con la Fórmula (IV) se representa mediante la Fórmula estructural (D1):

Fórmula (D1)

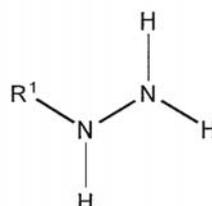


15 En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto o compuestos de Fórmula (IV) pueden comprender de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 50 por ciento en peso del peso total de los reactantes usados para preparar el producto de reacción.

En algunas realizaciones no limitantes, los productos de reacción pueden comprender además al menos un producto o productos de reacción B preparados a partir de reactantes que comprenden: (a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (V):

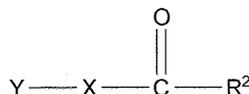
20

Fórmula (V)



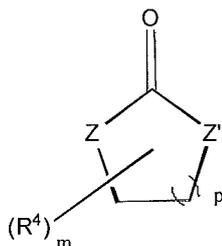
en el que en la Fórmula V: R^1 se selecciona del grupo que consiste en arilo y heteroarilo; y (b) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (VI) y la Fórmula estructural (VII):

Fórmula (VI)



5 en el que en la Fórmula VI: X se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo, -O-, -S-, -NH-, alquileo, cicloalquileo, heterociclileno, arileno, alcarileno y heteroarileno; Y es un grupo alquileo sustituido que comprende una cadena principal de alquileo que tiene al menos dos átomos de carbono contiguos y que opcionalmente puede estar interrumpido por uno o más restos -O-, -S- o -NH-, con la condición de que cada resto -O-, -S- o -NH- de Y, en el caso de estar presente, no esté adyacente a un -O-, -S- o -NH- de X, en el que el grupo alquileo de Y tiene sustituyentes que se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂, -SH, cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo, o dos átomos de hidrógeno en el mismo átomo de carbono de Y se sustituyen por carbonilo, y en el que al menos dos sustituyentes de Y se seleccionan, cada uno, independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH, y con la condición de que cada uno de los grupos -OH, -NH₂ o -SH no esté unido al mismo átomo de carbono de Y o un resto -O-, -S- o -NH- de la cadena principal de Y; y R^2 se selecciona entre el grupo que consiste en -OR, -NHR, alquilo y arilalquilo, en el que R es H, alquilo o arilalquilo; y

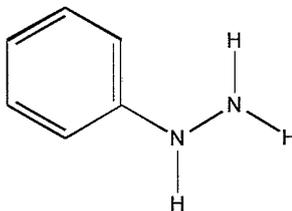
Fórmula (VII)



20 en el que en la Fórmula VII: Z y Z' se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en -O-, -S- y -N(R³)-, en el que R³ es H o alquilo; m es al menos 1; cada R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo, cicloalquilo sustituido con hidroxilo, arilalquilo que tiene al menos un grupo -OH, -NH₂ o -SH, y heteroarilalquilo que tiene al menos un grupo -OH, -NH₂ o -SH, con la condición de que no haya más de un sustituyente R⁴ unido a un átomo de carbono del anillo sustituible; y p es 1 o 2.

25 En la Fórmula V anterior, R^1 se selecciona del grupo que consiste en arilo y heteroarilo. En algunas realizaciones no limitantes, R^1 es fenilo. Un ejemplo no limitante de un compuesto de Fórmula (II) adecuado es fenilhidrazina, representada por la Fórmula estructural V(a):

Fórmula (V(a))



30 En la Fórmula VI anterior, X se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo, -O-, -S-, -NH-, alquileo, cicloalquileo, heterociclileno, arileno, alcarileno y heteroarileno. En algunas realizaciones no limitantes, X es -O-.

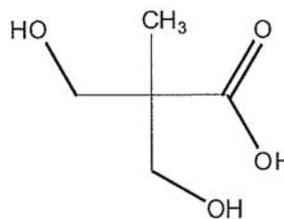
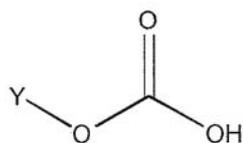
35 En la Fórmula VI, Y es un grupo alquileo sustituido que comprende una cadena principal de alquileo que tiene al menos dos átomos de carbono contiguos y que opcionalmente puede estar interrumpido por uno o más restos -O-, -S- o -NH-, a condición de que cada resto -O-, -S- o -NH- de Y, en el caso de estar presente, no esté adyacente a un -O-, -S- o -NH- de X. El grupo alquileo de Y tiene sustituyentes que se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂, -SH, cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo, o dos átomos de hidrógeno en el mismo átomo de carbono de Y se sustituyen por carbonilo. Al menos dos sustituyentes de Y se seleccionan, cada uno, independientemente entre el grupo que consiste en OH, -NH₂ y -SH, con la condición de que cada uno de los grupos -OH, -NH₂ o -SH no esté unido al mismo átomo de carbono de Y o un resto -O-, -S- o -NH- de la cadena

principal de Y. R^2 se selecciona entre el grupo que consiste en -OH, -OR, NHR, alquilo y arilalquilo, en el que R es un grupo alquilo o arilalquilo. En algunas realizaciones no limitantes, Y comprende dos o tres sustituyentes -OH.

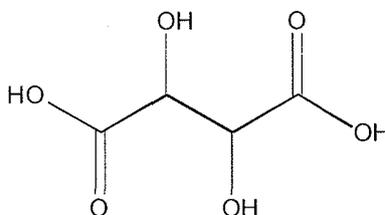
5 En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto o compuestos de Fórmula (VI) pueden representarse por las Fórmulas (VI(a)), (VI(b)) o (VI(c)):

Fórmula (VI(b))

Fórmula (VI(a))



Fórmula (VI(c))

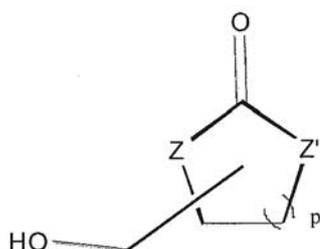


10 En la Fórmula VII anterior, Z y Z' se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en -O-, -S- y -N(R³)-, en el que R³ es H o alquilo. La variable m es al menos 1. En algunas realizaciones no limitantes, m es 1 o 2. Cada R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo, tioalquilo, cicloalquilo sustituido con hidroxilo, arilalquilo que tiene al menos un grupo -OH, -NH₂ o -SH colgante del grupo alquilo o el grupo arilo del arilalquilo, y heteroarilalquilo que tiene al menos un grupo -OH, -NH₂ o -SH colgante del grupo alquilo o el grupo arilo del heteroarilalquilo. En algunas realizaciones no limitantes, R⁴ es hidroxialquilo. La variable p puede ser 1 o 2.

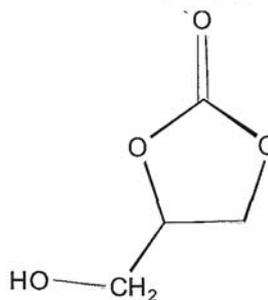
15

En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto o compuestos de Fórmula (VII) pueden representarse por las Fórmulas estructurales (VII(a)) o (VII(b)):

Fórmula (VII(a))



Fórmula (VII(b))



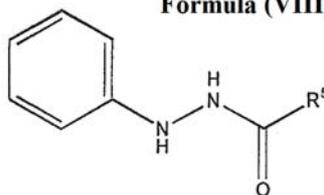
20 En algunas realizaciones no limitantes, la relación molar del compuesto o compuestos de Fórmula (V) respecto al compuesto o compuestos de Fórmulas (VI) y/o (VII) puede variar entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:5, o aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:3, o aproximadamente 1:1.

25

En algunas realizaciones no limitantes, el producto o productos de reacción (B) pueden comprender de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 50 por ciento en peso del peso total de los reactantes usados para preparar el producto de reacción.

30 En algunas realizaciones no limitantes, los productos de reacción pueden comprender además al menos un producto o productos de reacción C preparados a partir de reactantes que comprenden: (a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (VIII):

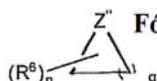
Fórmula (VIII)



en el que en la Fórmula VIII: R⁵ se selecciona del grupo que consiste en hidroxialquilo y carboxialquilo; y (b) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (II):

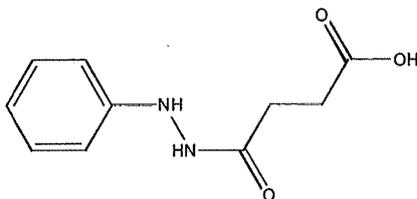
5

Fórmula (II)



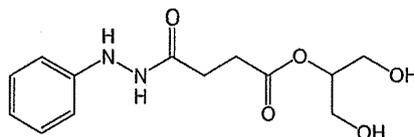
en el que en la Fórmula II: Z'', q, n y R⁶ son como se ha definido anteriormente.

10 En una realización desvelada, el reactante representado por la Fórmula (VIII) es:

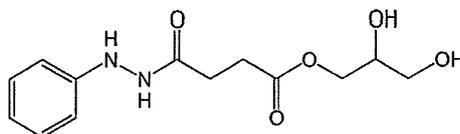


15 ("SPH"), que es el producto de reacción de anhídrido succínico y fenilhidrazina y puede prepararse de acuerdo con la Patente de Estados Unidos n.º 6.835.782. En algunas realizaciones, los productos de reacción de SPH y glicol pueden representarse por la Fórmula estructural (D1) y/o (D2):

Fórmula (D1)



Fórmula (D2)



20 En algunas realizaciones no limitantes, la relación molar del compuesto o compuestos de Fórmula (VIII) respecto al compuesto o compuestos de Fórmula (II) puede variar entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:5, o aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:3, o aproximadamente 1:1.

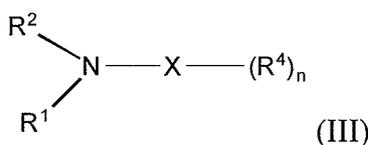
25 En algunas realizaciones no limitantes, la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente. En algunas realizaciones no limitantes, algunos de los compuestos se disuelven en disolvente antes de la reacción con otros reactantes. Los ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, alcoholes minerales, alcoholes, tales como metanol, etanol o butanol, hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, éteres de glicol tales como éter monobutílico de etilenglicol, ésteres, alifáticos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. En algunas realizaciones, el disolvente residual se extrae del producto o productos de reacción, por ejemplo, mediante
30 destilación o cromatografía.

En algunas realizaciones no limitantes, el producto o productos de reacción se purifican para retirar impurezas, tales como subproductos de reacción o impurezas que acompañan a los reactantes tales como vehículos. El producto o productos de reacción pueden purificarse, por ejemplo, por filtración, extracción o cromatografía, de modo que el
35 producto o productos de reacción purificados estén esencialmente libres de impurezas, o comprendan menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso de impurezas, o estén libres de impurezas.

En algunas realizaciones no limitantes, los reactantes para preparar los productos de reacción de (1) el material o materiales con funcionalidad isocianato y (2) el producto de reacción del compuesto o compuestos de Fórmulas (I) y (II) o el compuesto de Fórmula (III) pueden comprender además al menos un material funcional seleccionado entre el grupo que consiste en materiales con funcionalidad hidroxilo, amino y/o tio, combinaciones de los mismos (tales como acrilatos que tienen funcionalidad hidroxilo y amino), y mezclas de los mismos (tales como un acrilato o acrilatos con funcionalidad hidroxilo y un acrilato o acrilatos con funcionalidad tio), como se analiza a continuación en detalle

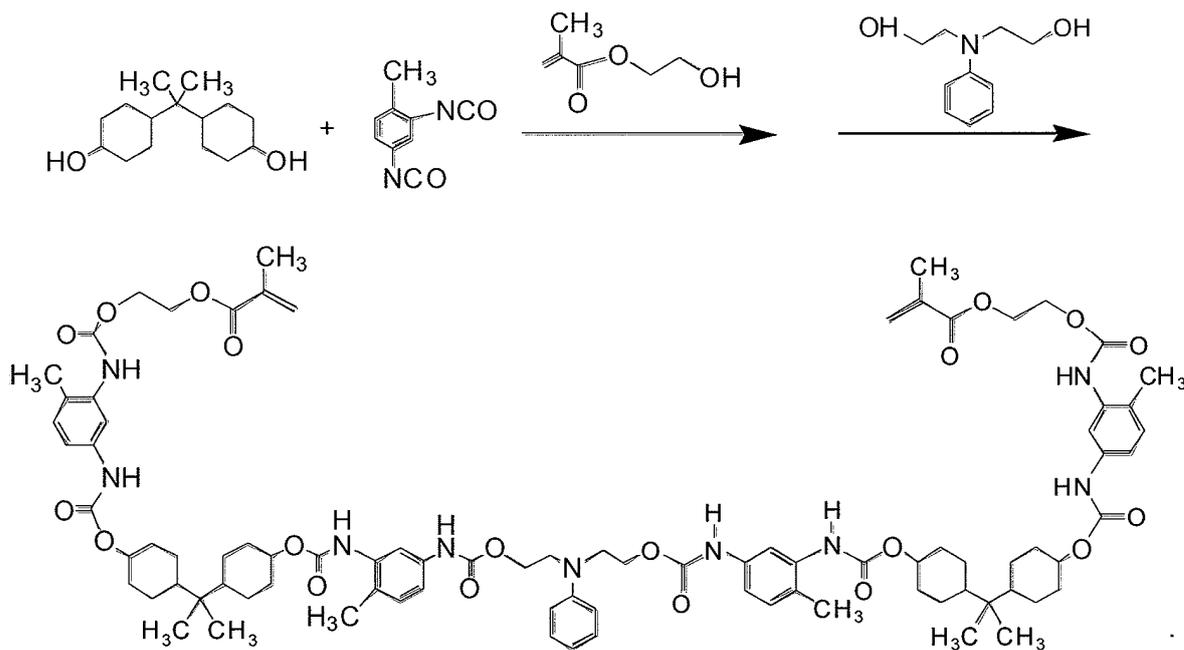
Estos materiales funcionales pueden hacerse reaccionar con el compuesto o compuestos con funcionalidad hidroxilo, amino y/o tio y el material o materiales con funcionalidad isocianato de forma concurrente o hacerse reaccionar posteriormente con el producto de reacción del compuesto o compuestos con funcionalidad hidroxilo, amino y/o tio y el material o materiales con funcionalidad isocianato, según se desee.

En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan productos de reacción que se preparan a partir de reactantes que comprenden: (a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (III):



en el que en la Fórmula (III): X es arileno o heteroarileno; R¹ y R² cada uno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo y tialquilo; cada R⁴ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aminoalquilo, tialquilo y -C(O)R⁵; y cada R⁵, en el caso de estar presente, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo, hidroxilo y alcoxi, en el que el compuesto comprende al menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -NH₂ y -SH; (b) al menos un material con funcionalidad isocianato; y (c) al menos un material funcional seleccionado entre el grupo que consiste en materiales con funcionalidad hidroxilo, materiales con funcionalidad amino, materiales con funcionalidad tio, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de Fórmula (III) adecuados y materiales con funcionalidad isocianato se han analizado anteriormente.

En algunas realizaciones no limitantes, el compuesto de Fórmula (III) es fenildietanolamina, el material con funcionalidad isocianato es un diisocianato de tolueno, el material con funcionalidad hidroxilo es acrilato de hidroxietilo y los reactantes comprenden además un poliol tal como bisfenol A. En algunas realizaciones no limitantes, fenildietanolamina, diisocianato de tolueno, acrilato de hidroxietilo y bisfenol A pueden hacerse reaccionar de acuerdo con el esquema de reacción generalizado a continuación:



La reacción anterior se describe con más detalle en los ejemplos a continuación.

Los ejemplos no limitantes de materiales con funcionalidad hidroxil adecuada incluyen (met)acrilatos con funcionalidad hidroxil y éteres vinílicos con funcionalidad hidroxil.

La frase "(met)acrilato con funcionalidad hidroxil" significa cualquier compuesto de acrilato o metacrilato sustituido con hidroxilo que sería adecuado para fabricar y usar un material de uretano protegido en el extremo. Los ejemplos no limitantes de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxil adecuada incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxil adecuada incluyen acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, Triacrilato de pentaeritritol (PETA) y acrilato de 4-hidroxibutilo.

La frase "éter vinílico con funcionalidad hidroxil" significa cualquier éter vinílico sustituido con hidroxil que sería adecuado para fabricar y usar un oligómero de uretano protegido en el extremo. Ejemplos no limitantes de éteres vinílicos con funcionalidad hidroxil pueden seleccionarse entre el grupo que consiste en éteres vinílicos de hidroxietilo, éteres vinílicos de hidroxipropilo, éteres vinílicos de hidroxibutilo y mezclas de los mismos, tales como éter monovinílico de etilenglicol y éter monovinílico de ciclohexano dimetanol.

En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad hidroxil que tiene al menos un grupo acrilato puede tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 80 a aproximadamente 1.000 gramos/mol, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 gramos/mol, o de aproximadamente 110 a aproximadamente 600 gramos/mol.

En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad hidroxil que tiene al menos un grupo acrilato puede comprender de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 por ciento en peso de los reactantes usados para preparar el uretano, o de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de los reactantes, o de aproximadamente 3 a aproximadamente el 12 por ciento en peso de los reactantes.

Los productos de reacción de la presente invención pueden tener un peso molecular promedio en número que varía entre aproximadamente 500 y aproximadamente 10.000 gramos/mol, o aproximadamente 1000 y aproximadamente 7000 gramos/mol.

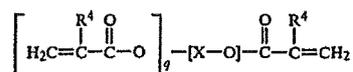
Las composiciones anaerobias endurecibles generalmente se basan en un componente de (met)acrilato, junto con una composición anaerobia que induce el endurecimiento. En algunas realizaciones no limitantes, la composición anaerobia endurecible de la presente invención se basa en el componente de (met)acrilato, junto con una composición anaerobia que induce el endurecimiento, que tiene preferentemente al menos niveles reducidos de APH (tales como aproximadamente el 50 % o menos en peso de lo que se usa en composiciones anaerobias endurecibles convencionales), Carece sustancialmente de APH (menos de aproximadamente el 10 por ciento en peso, menos de aproximadamente 5 por ciento en peso o menos de aproximadamente 1 por ciento en peso) o carece de APH. El lugar de parte o toda la APH lo ocupa el acelerador del endurecimiento de la invención, tal como los compuestos de Fórmula I o los productos de reacción anteriores.

Los monómeros de (met)acrilato adecuados para uso como componente de (met)acrilato en la presente invención puede seleccionarse entre una amplia variedad de materiales, tales como los representados por $H_2C=CGCO_2R^8$, donde G puede ser hidrógeno, halógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y R^8 puede seleccionarse entre grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alarilo o arilo que tienen de 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, cualquiera de los cuales puede sustituirse o interrumpirse opcionalmente como puede ser el caso con silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbonato, amina, amida, azufre, sulfonato, sulfona y similares.

Monómeros de (met)acrilato adicionales adecuados para su uso en el presente documento incluyen monómeros de (met)acrilato polifuncionales, por ejemplo, (met)acrilatos di- o trifuncionales tales como di(met)acrilatos de polietilenglicol, (met)acrilatos y di(met)acrilatos de tetrahidrofurano, (met)acrilato de hidroxipropilo ("HPMA"), di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilatos de trimetilol propano ("TMPTMA"), dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilatos de trietilenglicol("TRIEGMA"), di(met)acrilatos de tetraetilenglicol, di(met)acrilatos de dipropilenglicol, di(met)acrilatos de di-(pentametilenglicol), di(met)acrilatos de tetraetilenglicol, tetra(met)acrilatos de diglicerol, di(met)acrilatos de tetrametileno, di(met)acrilatos de etileno, di(met)acrilatos de neopentilglicol y mono y di(met)acrilatos de bisfenol-A, tales como (met)acrilato de bisfenol-A etoxilado ("EBIPMA") y mono y di(met)acrilatos de bisfenol-F, tales como (met)acrilato de bisfenol-A etoxilado.

Aún otros monómeros de (met)acrilato que pueden usarse en el presente documento incluyen restos de (met)acrilato de silicona ("SiMA"), tales como los enseñados por y reivindicados en la patente de Estados Unidos n.º 5.605.999 (Chu).

Otros monómeros adecuados incluyen ésteres de poli(acrilato) representados por la fórmula



en la que R⁴ es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno y alquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; q es un número entero igual a al menos 1, y preferentemente igual a de 1 a aproximadamente 4; y X es un radical orgánico que contiene al menos dos átomos de carbono y que tiene una capacidad de formación de enlaces total de q más 1. Con respecto al límite superior para el número de átomos de carbono en X, Existen monómeros viables en esencialmente cualquier valor. En la práctica, sin embargo, un límite superior general es de aproximadamente 50 átomos de carbono, preferentemente 30 y, de la forma más preferente, aproximadamente 20.

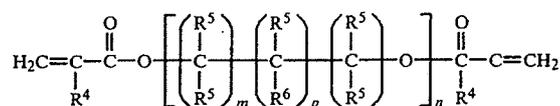
Por ejemplo, X puede ser un radical orgánico de la fórmula:



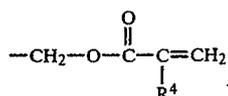
en la que cada una de Y¹ e Y² es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 2 átomos de carbono, y preferentemente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y Z es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 1 átomo de carbono, y preferentemente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono.

Otras clases de monómeros útiles son los productos de reacción de di- o tri-alquilolaminas (por ejemplo, etanolaminas o propanolaminas) con ácidos acrílicos, tales como los desvelados en la patente francesa n.º 1.581.361.

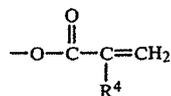
Los ejemplos no limitantes de oligómeros de ésteres acrílicos incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula general:



en la que R⁵ representa un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, hidroxialquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y



en la que R⁴ es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno y alquilo inferior de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R⁶ es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, y



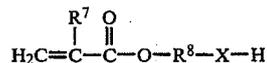
m es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 15 o superior, y preferentemente de 1 a aproximadamente 8; n es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 40 o más, y preferentemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10; y p es 0 o 1.

Los ejemplos típicos de oligómeros de ésteres acrílicos que corresponden a la fórmula general anterior incluyen dimetacrilato de di-, tri- y tetraetilenglicol; di(pentametilenglicol)dimetacrilato; diacrilato de tetraetilenglicol; di(cloroacrilato) de tetraetilenglicol; diacrilato de diglicerol; tetrametacrilato de diglicerol; dimetacrilato de butilenglicol; diacrilato de neopentilglicol; y triacrilato de trimetilolpropano.

Mientras que los diésteres y otros ésteres de poliácrilato, y particularmente los ésteres de poliácrilato descritos en los párrafos anteriores, pueden ser deseables, también pueden utilizarse ésteres de acrilato monofuncionales (ésteres que contienen un grupo acrilato). Cuando se trata de ésteres de acrilato monofuncionales, es muy preferible usar un éster que tenga un resto alcohólico relativamente polar. Dichos materiales son menos volátiles que ésteres alquílicos de bajo peso molecular y, más importante, el grupo polar tiende a proporcionar atracción intermolecular durante y después del endurecimiento, lo que produce propiedades de endurecimiento más deseables, así como un sellante o

adhesivo más duradero. De la manera más preferente, el grupo polar se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno lábil, anillo heterocíclico, hidroxilo, amino, ciano y grupos polares halo. Ejemplos típicos de compuestos dentro de esta categoría son, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de cianoetilo y metacrilato de cloroetilo.

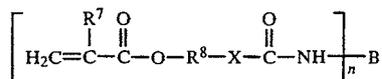
Otra clase útil de monómeros se prepara mediante la reacción de un éster de acrilato de alquilo o arilo monofuncionalmente sustituido que contiene un átomo de hidrógeno activo en el sustituyente funcional. Este material monofuncional, terminado en acrilato se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico en proporciones adecuadas para convertir todos los grupos isocianato en grupos uretano o ureido. Los ésteres de acrilato de alquilo y arilo monofuncionales son preferentemente los acrilatos y metacrilatos que contienen grupos funcionales hidroxilo o amino en la parte de no acrilato de los mismos. Los ésteres de acrilato adecuados para su uso tienen la fórmula



en la que X se selecciona entre el grupo que consiste en --O-- y



y R⁹ se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo inferior de 1 a 7 átomos de carbono; R⁷ se selecciona de entre la clase que consiste en hidrógeno, cloro y radicales metilo y etilo; y R⁸ es un radical orgánico divalente seleccionado entre el grupo que consiste en alquilenilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y naftileno. Estos grupos, tras una reacción apropiada con un poliisocianato, producen un monómero de la siguiente fórmula general:



en la que n es un número entero de 2 a aproximadamente 6; B es un radical orgánico polivalente seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, cicloalqueniilo, arilo, aralquilo, alcarilo y radicales heterocíclicos tanto sustituidos como sin sustituir; y R⁷, R⁸ y X tienen los significados dados anteriormente.

Los materiales que contienen hidroxilo y amina adecuados para su uso en la preparación de los productos monoméricos anteriores se ejemplifican por, pero sin limitación, materiales tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de aminoetilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de aminopropilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de hidroxioctilo, y similares.

Las proporciones en las que los reactantes pueden combinarse pueden modificarse en cierta medida; sin embargo, se prefiere, en general, emplear los reactantes en cantidades químicamente equivalentes hasta un ligero exceso, por ejemplo, exceso de 1 equivalente del poliisocianato. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "cantidad químicamente equivalente" se refiere a la cantidad necesaria para proporcionar un grupo isocianato por grupo hidroxilo o amino.

La reacción puede conseguirse en presencia o ausencia de diluyentes. Preferentemente se emplean diluyentes que incluyen los hidrocarburos, tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano y similares, pero otros diluyentes, tales como isobutil metil cetona, diamil cetona, metacrilato de isobutilo, dimetacrilato de trietilenglicol, y metacrilato de ciclohexilo también pueden utilizarse de forma beneficiosa, si se desea, especialmente donde se desea compatibilidad completa con el sistema sellante.

La temperatura empleada en la reacción también puede variar en un amplio intervalo. Donde los componentes se combinan en cantidades químicas aproximadamente equivalentes o con ligero exceso del reactante de isocianato, las temperaturas útiles pueden variar desde temperatura ambiente o por debajo, por ejemplo, de 10°C a 15°C, hasta e incluyendo temperaturas de 100°C a 175°C. Donde hacer reaccionar los isocianatos más sencillos, los componentes se combinan preferentemente a o cerca de temperatura ambiente, tal como temperaturas que varían entre 20°C y 30°C. En la preparación de los aductos de isocianato de alto peso molecular usando un exceso del isocianato, los reactantes pueden combinarse a temperatura ambiente o preferentemente calentarse a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 150°C. Se ha observado que las reacciones llevadas a cabo de aproximadamente 90°C a 120°C transcurren sin problemas.

Obviamente, también pueden usarse combinaciones de estos monómeros de (met)acrilato.

El componente de (met)acrilato puede comprender de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en peso de la composición, tal como de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 90 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

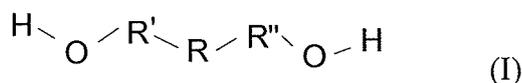
5 En algunas realizaciones no limitantes, los reactantes pueden comprender además al menos un poliol. Tal como se usa en el presente documento, el término "poliol" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos dos grupos hidroxilo (tales como dioles) o al menos tres grupos hidroxilo (tales como trioles), polioles funcionales superiores y mezclas de los mismos. Los polioles adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo con funcionalidad isocianato.

10 Ejemplos no limitantes de polioles adecuados incluyen polioles de hidrocarburo, polioles de poliéter, polioles de poliéster y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, poliol de hidrocarburo significa polioles alifáticos saturados, polioles alifáticos insaturados tales como olefinas, polioles alicíclicos y polioles aromáticos.

15 Los ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen alcanodios de cadena recta tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-etanodiol, propanodios tales como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, butanodios tales como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol, pentanodios tales como 1,5-pentanodiol, 1,3-pentanodiol y 2,4-pentanodiol, hexanodios tales como 1,6-hexanodiol y 2,5-hexanodiol, heptanodios tales como 2,4-heptanodiol, octanodios tales como 1,8-octanodiol, nonanodios tales como 1,9-nonanodiol, decanodios tales como 1,10 decanodiol, dodecanodios tales como 1,12-dodecanodiol, octadecanodios tales como 1,18-octadecanodiol, sorbitol, manitol y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, el diol es un propanodiol tal como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, o un butanodiol tal como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones no limitantes, uno o más átomos de carbono en el poliol pueden sustituirse con uno o más heteroátomos, tales como N, S u O, por ejemplo polioles sulfonados, tales como ditio-octano bis diol, tiodietanol tal como 2,2-tiodietanol o 3,6-ditia-1,2-octanodiol.

25

Otros ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula:



35 en la que R representa un radical alquileo saturado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico u oligomérico lineal o ramificado divalente de C₀ a C₁₈ o mezclas de los mismos; un radical orgánico divalente de C₂ a C₁₈ que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno o silicio además de los átomos de carbono y de hidrógeno; un radical cicloalquileo saturado divalente de C₅ a C₁₈; o un radical heterocicloalquileo saturado divalente de C₅ a C₁₈; y R' y R'' pueden estar presentes o ausentes y, en el caso de estar presentes, cada uno representa independientemente un radical alquileo saturado alifático, cicloalifático, aromático o arilo, heterocíclico, polimérico u oligomérico lineal o ramificado divalente de C₁ a C₁₈ o mezclas de los mismos.

40 Otros ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen alcanodios de cadena ramificada, tales como propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dibutil 1,3-propanodiol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.

45 En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un cicloalcanodiol, tal como ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanoles (CHDM), tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclododecanodiol, 4,4'-isopropiliden-bisciclohexanol, hidroxipropilciclohexanol, ciclohexanodietanol, 1,2-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-bis(hidroxietil)-ciclohexano, 4,4'-isopropiliden-bisciclohexanol, bis(4-hidroxiciclohexanol)metano y 4,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y mezclas de los mismos.

50 En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol aromático, tal como dihidroxibenceno, 1,4-bencenodimetanol, xilenglicol, alcohol hidroxibencílico y dihidroxitolueno; bisfenoles, tales como, 4,4'-isopropilidendifenol (Bisfenol A), 4,4'-oxibisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-tiobisfenol, fenoltaleína, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-(1,2-etenodiol) bisfenol y 4,4'-sulfonilbisfenol; bisfenoles hidrogenados, bisfenoles halogenados, tales como 4,4'-isopropilidenebis(2,6-dibromofenol), 4,4'-isopropilidenebis(2,6-diclorofenol) y 4,4'-isopropilidenebis(2,3,5,6-tetraclorofenol); bisfenoles alcoxilados, que pueden tener, por ejemplo, grupos etoxi, propoxi, α-butoxi y β-butoxi; y bisciclohexanoles, que pueden prepararse hidrogenando los bisfenoles correspondientes, tales como 4,4'-isopropilidene-bisciclohexanol, 4,4'-oxibisciclohexanol, 4,4'-tiobisciclohexanol y bis(4-hidroxiciclohexanol)metano, el producto de alcoxilación de 1 mol de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (es decir, bisfenol-A) y 2 moles de óxido de propileno, tereftalatos de hidroxialquilo tales como meta o para bis(2-hidroxietil)tereftalato, bis(hidroxietil) hidroquinona y mezclas de los mismos.

60

En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol heterocíclico, por ejemplo, una dihidroxi piperidina tal como 1,4-bis(hidroxietil)piperazina; un diol de una amida o de una alcanamida [tal como etanodiamida (oxamida)], por ejemplo N,N'-bis(2-hidroxietil)oxamida; un diol de un propionato, tal como 2,2-dimetil-3-hidroxiopropil-2,2-dimetil-3-hidroxiopropionato; un diol de una hidantoína, tal como hidantoína de bishidroxiopropilo; un diol de un ftalato, tal como meta o para bis(2-hidroxietil) tereftalato; un diol de una hidroquinona, tal como dihidroxietilhidroquinona; y/o un diol de un isocianurato, tal como isocianurato de dihidroxietilo.

Los ejemplos no limitantes de polioles trifuncionales, tetrafuncionales o superiores adecuados para su uso incluyen alcanopolioles de cadena ramificada tales como glicerol o glicerina, tetrametilolmetano, trimetiloletano (por ejemplo, 1,1,1-trimetiloletano), trimetilolpropano (TMP) (por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano), eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitán, derivados alcoxilados de los mismos (analizados anteriormente) y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un cicloalcanopoliole, tal como trimetilen bis(1,3,5-ciclohexanotriol); o un poliol aromático, tal como trimetilen bis(1,3,5-bencenotriol).

Los ejemplos no limitantes adicionales de polioles adecuados incluyen los polioles mencionados anteriormente que pueden ser derivados alcoxilados, tales como etoxilados, propoxilados y butoxilados. En realizaciones no limitantes alternativas, los siguientes polioles pueden alcoxilarse con de 1 a 10 grupos alcoxi: glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, bencenotriol, ciclohexanotriol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, manitol, sorbitán, dipentaeritritol y tripentaeritritol. Los ejemplos no limitantes de los polioles alcoxilados adecuados incluyen trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, trimetiloletano etoxilado y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un poliol alifático insaturado tal como NISSO GI-1000 terminado en hidroxilo, 1,2-polibutadieno hidrogenado (resina HPBD) que tiene un peso molecular promedio en número calculado de aproximadamente 1500 y un valor hidroxilo de aproximadamente 60-120 KOH mg/g disponible en el mercado de Nippon Soda Co Ltd.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol para su uso en la presente invención puede ser un material que contiene SH, tal como un ditiol o un politiol. Los ejemplos no limitantes de politioles adecuados pueden incluir, pero sin limitación, politioles alifáticos, politioles cicloalifáticos, politioles aromáticos, politioles heterocíclicos, politioles poliméricos, politioles oligoméricos y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, los términos "tiol", "grupo tiol", "mercapto" o "grupo mercapto" se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar un enlace tiouretano, (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o un enlace ditiouretano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.

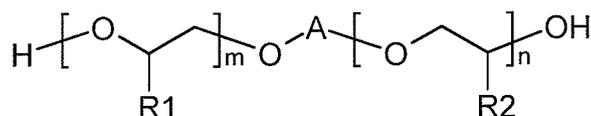
En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un poliol o polioles de poliéter. Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéter incluyen poli(oxialquilen) polioles o polioles polialcoxilados. Los poli(oxialquilen) polioles pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos. En una realización no limitante, un poli(oxialquilen) poliol puede prepararse condensando un óxido de alquilen o una mezcla de óxidos de alquilen, usando una adición de ácido o de base catalizados con un iniciador polihídrico o una mezcla de iniciadores polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol y sorbitol. También pueden usarse mezclas compatibles de polioles de poliéter. Tal como se usa en el presente documento, "compatible" significa que dos o más materiales son mutuamente solubles uno en el otro para formar esencialmente una fase única. Los ejemplos no limitantes de los óxidos de alquilen pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquilen, tales como óxido de estireno, mezclas de óxido de etileno y de óxido de propileno. En algunas realizaciones no limitantes, los polioxialquilen polioles pueden prepararse con mezclas de óxido de alquilen usando oxialquilación aleatoria o paso a paso. Los ejemplos no limitantes de dichos poli(oxialquilen) polioles incluyen polioles de polioxi-etileno, tales como polietilenglicol, y polioles de polioxi-propileno, tales como polipropilenglicol.

Otros poliéteres de poliol incluyen polímeros en bloque tales como aquellos que tienen bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y/u óxido de etileno-óxido de butileno. En algunas realizaciones no limitantes, el poliéter de poliol comprende un copolímero en bloque de la siguiente fórmula:



donde de R₁ a R₆ pueden representar cada uno independientemente hidrógeno o metilo; y a, b y c pueden seleccionarse cada uno independientemente entre un número entero de 0 a 300, donde a, b y c se seleccionan de tal forma que el peso molecular promedio en número del poliol es menos de aproximadamente 32.000 gramos/mol, o menos de aproximadamente 10.000 gramos/mol, según se determina por GPC.

En algunas realizaciones no limitantes, Los polioles polialcoxilados pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



Fórmula (I')

5 en la que m y n pueden ser cada uno un número entero positivo, siendo la suma de m y n de 5 a 70; R₁ y R₂ son cada uno hidrógeno, metilo o etilo; y A es un grupo enlazante divalente tal como un alquileo de cadena recta o ramificada que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, y fenileno sustituido con alquilo de C₁ a C₉. Los valores de m y n pueden, junto con el grupo enlazante divalente seleccionado, determinar el peso molecular del poliol. Pueden prepararse polioles polialcoxilados mediante métodos que son conocidos en la técnica. En una
10 realización no limitante, un poliol, tal como 4,4'-isopropilidendifenol, puede hacerse reaccionar con un material que contiene oxirano, tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, para formar lo que comúnmente se denomina poliol etoxilado, propoxilado o butoxilado que tiene funcionalidad hidroxilo.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliéter de poliol puede ser copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno PLURONIC, tales como PLURONIC R y PLURONIC L62D, y/o copolímeros en bloque tetra-funcionales TETRONIC basados en óxido de etileno y óxido de propileno, tales como TETRONIC R, que están
15 disponibles en el mercado de BASF Corp.

Tal como se usa en el presente documento, la frase "polioles de poliéter" puede incluir también poli(oxitetrametilen)dioles preparados por la polimerización de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores de
20 ácidos de Lewis tales como, pero no limitados a trifluoruro de boro, cloruro de estaño (IV) y cloruro de sulfonilo.

En algunas realizaciones no limitantes, los ejemplos de polioles de poliéter adecuados incluyen poli(óxido de propileno) dioles, copoli(óxido de etileno-óxido de propileno) dioles y poli(óxido de tetrametileno) dioles.

25 En algunas realizaciones no limitantes, el poliéter de poliol puede ser politetrametilen éter glicol POLYMEG® 2000 (diol lineal que tiene una cadena principal de unidades repetitivas de tetrametileno conectadas por enlaces éter y protegido en el extremo con hidroxilos primarios que tienen un peso molecular de aproximadamente 1900-2100 y un número de hidroxilos de aproximadamente 53,0 a aproximadamente 59,0), disponible en el mercado de Lyondell.

30 En otras realizaciones, el poliéter de poliol puede ser politetrametilen éter glicol TERATHANE® 1000 es una mezcla de dioles lineales en que los grupos hidroxilo están separados por grupos repetitivos de éter de tetrametileno: HO(CH₂CH₂CH₂CH₂-O)_nH en que n promedia 14 y que tiene un número de hidroxilos de 107-118, disponible en el mercado de INVISTA, o POLYMEG® 1000.

35 En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un poliol o polioles de poliéster. En algunas realizaciones no limitantes, el poliol de poliéster se selecciona entre el grupo que consiste en glicoles de poliéster, polioles de policaprolactona, polioles de policarbonato y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de los polioles de poliéster adecuados incluyen cualquier poliéster di-, tri- o tetrahidroxi-terminado bien conocido tal como poliésteres de polilactona y polioles de poliéster producidos por las reacciones de policondensación de los ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos con di-, tri- o tetra-alcoholes.
40

Los ejemplos no limitantes de dichos polioles de poliéster incluyen glicoles de poliéster, polioles de policaprolactona, polioles de policarbonato y mezclas de los mismos. Los glicoles de poliéster pueden incluir los productos de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos que tienen de cuatro a diez átomos de carbono, tales como, pero
45 sin limitación, ácidos adípico, succínico o sebácico, con uno o más glicoles de bajo peso molecular que tienen de dos a diez átomos de carbono, tales como, pero no limitados a etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y 1,10-decanodiol. Procedimientos de esterificación para producir polioles de poliéster se describen, por ejemplo, en el artículo D.M. Young et al., "Polyesters from Lactone," Union Carbide F-40, pág. 147.

50 Los ejemplos no limitantes de polioles de policaprolactona incluyen aquellos preparados condensando caprolactona en presencia de un material de hidrógeno activo difuncional tal como agua o glicoles de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol y propilenglicol. Los ejemplos no limitantes de los polioles de policaprolactona adecuados pueden incluir polioles de policaprolactona CAPA disponibles en el mercado de Solvay Chemical de Houston, TX, tales como el diol de poliéster lineal CAPA 2085 derivado del monómero de caprolactona, terminado por grupos hidroxilo primarios y que tiene un peso molecular medio de 830 y un valor de OH típico de 135 mg KOH/g, y las series TONE de Dow Chemical de Midland, MI, tales como TONE 0201, 0210, 0230 Y 0241. En algunas realizaciones no limitantes, El poliol de policaprolactona puede tener un peso molecular que varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 2000 gramos por mol o de aproximadamente 500 a aproximadamente
60 1000 gramos por mol.

Los ejemplos no limitantes de polioles de policarbonato incluyen dioles de policarbonato alifáticos, por ejemplo aquellos basados en alquilenglicoles, glicoles de éter, glicoles alicíclicos o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, los grupos alquileo para preparar el poliol de policarbonato pueden comprender de 5 a 10 átomos de carbono y pueden ser de cadena recta, cicloalquileo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de tales grupos alquileo incluyen hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno y ciclohexildimetileno. Los polioles de policarbonato pueden prepararse, en ejemplos no limitantes, haciendo reaccionar un alquilenglicol terminado en hidroxilo con un carbonato de dialquilo, tal como carbonato de metilo, de etilo, de n-propilo o de n-butilo, o carbonato de diario, tales como carbonato de difenilo o de dinaftilo, o haciendo reaccionar un alquilen diol terminado en hidroxilo con fosgeno o biscloroformiato, de una manera bien conocida por los expertos en la materia. Los ejemplos de los polioles de policarbonato adecuados incluyen POLY-CD 210 1000 MW poliol de poli(1,6-hexanodiol)carbonato terminado en hidroxilo disponible en el mercado de Arch Chemical.

Pueden usarse mezclas de cualquiera de los polioles anteriores.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 gramos/mol, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 gramos/mol, o de aproximadamente 600 a aproximadamente 3500 gramos/mol.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede comprender de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en peso de los reactantes usados para preparar el uretano, o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 por ciento en peso de los reactantes, o de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 65 por ciento en peso de los reactantes.

Recientemente, se han incluido componentes adicionales en los adhesivos anaerobios tradicionales para alterar las propiedades físicas de la formulación o bien de los productos de reacción de la misma. Por ejemplo, uno o más de componentes maleimida, co-reactantes que confieren resistencia térmica, componentes diluyentes reactivos en condiciones de elevada temperatura, mono- o poli-hidroxicarbonos, plastificantes poliméricos y quelantes (véase la Patente de Estados Unidos n.º 6.391.993) pueden incluirse para modificar la propiedad física y/o el perfil de endurecimiento de la formulación y/o la resistencia física o resistencia a la temperatura del adhesivo endurecido.

Cuando se usan, la maleimida, el co-reactantes, el diluyente reactivo, el plastificante y/o los mono- o polihidroxicarbonos, pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente un 1 por ciento a aproximadamente un 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Las composiciones de la invención pueden incluir también otros componentes convencionales, tales como iniciadores de radicales libres, co-aceleradores de radicales libres, e inhibidores de la generación de radicales libres, así como catalizadores metálicos.

Un número de iniciadores bien conocidos de la polimerización de los radicales libres se incorporan normalmente en las composiciones de la invención que incluyen, sin limitación, hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumeno ("CHP"), hidroperóxido de para-mentano, hidroperóxido de t-butilo ("THB") y perbenzoato de t-butilo. Otros peróxidos incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de dibenzoilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de diacetilo, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de butilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de t-butil cumilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihex-3-ina, 4-metil-2,2-di-t-butilperoxipentano y combinaciones de los mismos.

Dichos compuestos de peróxido se emplean normalmente en la presente invención en el intervalo de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, siendo deseable de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 5 por ciento en peso.

Como se ha indicado, los aceleradores convencionales de polimerización de radicales libres pueden usarse también junto con los aceleradores anaerobios del endurecimiento de la invención, aunque en cantidades menores de las usadas en el pasado. Dichos aceleradores son normalmente de la variedad de hidrazina (por ejemplo, APH), como se desvela en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.287.350 (Rich) y n.º 4.321.349 (Rich). El ácido maleico se añade normalmente a los sistemas anaerobios de endurecimiento que contienen APH. Un beneficio de la presente invención es que los aceleradores anaerobios del endurecimiento de la invención hacen el uso de dichos ácidos innecesario para preparar las composiciones anaerobias adhesivas.

Los co-aceleradores de la polimerización de radicales libres pueden usarse también en las composiciones de la presente invención incluyendo, sin limitación, amidas e imidas orgánicas, tales como sulfimida benzoica (también conocida como sacarina) (Véase la Patente de Estados Unidos n.º 4.324.349).

Los estabilizantes y los inhibidores (tales como los fenoles que incluyen hidroquinona y quinonas) pueden emplearse también para controlar y prevenir la descomposición prematura de los peróxidos y la polimerización de la composición de la presente invención, así como agentes quelantes [tales como la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA")] para atrapar cantidades traza de contaminantes metálicos de la misma. Cuando

se usan, los agentes quelantes pueden estar presentes comúnmente en las composiciones en una cantidad de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

5 Los aceleradores anaerobios del endurecimiento de la invención pueden usarse en cantidades de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 por ciento en peso, tal como de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Cuando se usan en combinación con aceleradores convencionales (aunque a niveles inferiores a dichos aceleradores convencionales), Los aceleradores de la invención deben usarse en cantidades del 0,01 al 5 por ciento en peso, tal como del 0,02 al 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Las soluciones de catalizadores metálicos o las pre-mezclas de los mismos se usan en cantidades de aproximadamente el 0,03 a aproximadamente el 0,1 por ciento en peso.

15 Otros aditivos tales como espesantes, plastificantes no reactivos, cargas, agentes de endurecimiento (tales como elastómeros y cauchos) y otros aditivos bien conocidos pueden incorporarse en la misma cuando el experto en la materia crea que sería deseable hacerlo.

20 La presente invención está definida por las reivindicaciones adjuntas. Se desvelan métodos para preparar y usar las composiciones anaerobias adhesivas de la invención, así como los productos de reacción de las composiciones.

25 Las composiciones de la presente invención pueden prepararse usando métodos convencionales que son bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, los componentes de las composiciones de la invención pueden mezclarse entre sí en cualquier orden conveniente coherente con los papeles y las funciones que los componentes tienen que realizar en las composiciones. Pueden emplearse técnicas de mezcla convencionales usando aparatos conocidos.

30 Las composiciones de esta invención pueden aplicarse a una diversidad de sustratos para que funcionen con los beneficios y las ventajas deseados descritos en el presente documento. Por ejemplo, los sustratos apropiados pueden construirse a partir de acero, latón, cobre, aluminio, cinc y otros materiales y aleaciones, cerámicas y termoestables. Las composiciones de la presente invención demuestran particularmente buena resistencia aglutinante en acero, latón, cobre y cinc. Puede aplicarse una imprimación adecuada para las composiciones anaerobias endurecibles en una superficie del sustrato elegido para mejorar la velocidad de endurecimiento. O, pueden aplicarse aceleradores anaerobios del endurecimiento de la invención en la superficie de un sustrato como imprimación. Véase, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos n.º 5.811.473 (Ramos).

35 Además, se desvela un método para preparar una composición anaerobia endurecible, una etapa del cual incluye mezclar entre sí un componente (met)acrilato, una composición que induce el endurecimiento anaerobio y un producto de reacción acelerador anaerobio del endurecimiento tal como se ha analizado anteriormente.

40 También se desvela un proceso para preparar un producto de reacción a partir de la composición anaerobia endurecible de la presente invención, las etapas del cual incluyen aplicar la composición a una superficie de un sustrato deseado y exponer la composición a un entorno anaerobio durante un tiempo suficiente para endurecer la composición.

45 También se desvela un método de uso como un acelerador del endurecimiento para una composición anaerobia endurecible, del compuesto de Fórmula (I) o un producto de reacción tal como se ha analizado anteriormente.

50 Se desvela además un método de uso de un compuesto acelerador anaerobio del endurecimiento, que incluye (I) mezclar el compuesto acelerador anaerobio del endurecimiento en una composición anaerobia endurecible o (II) aplicar sobre una superficie de un sustrato el compuesto acelerador anaerobio del endurecimiento y aplicar sobre el mismo una composición anaerobia endurecible. Obviamente, la presente invención también proporciona una unión formada entre sustratos emparejados con la composición de la invención.

55 En vista de la descripción anterior, está claro que se proporciona una amplia gama de oportunidades prácticas. Los siguientes ejemplos solamente tienen fines ilustrativos y no deben interpretarse de tal manera que limite de ninguna forma la enseñanza del presente documento.

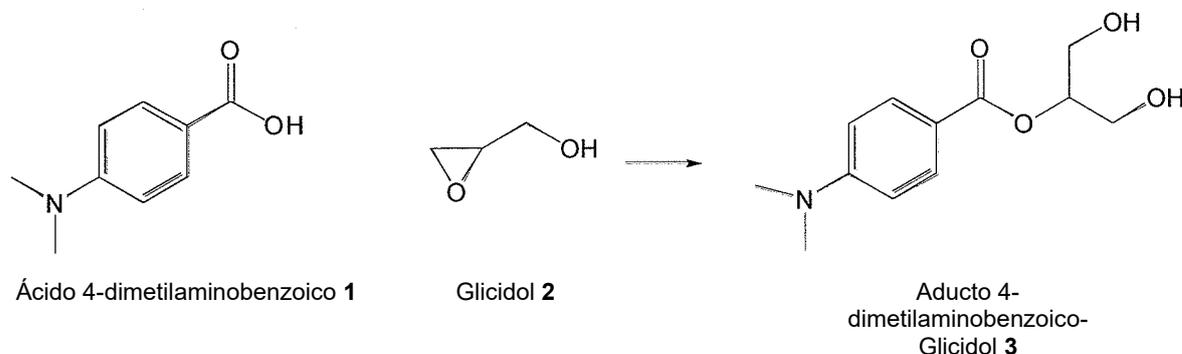
60 Ejemplos

Ejemplo 1:

Síntesis de producto de reacción DMABA-Glicidol

Se realizó una investigación para evaluar el producto o productos de reacción de ácido 4-(dimetilamino)benzoico y glicidol como sustitutos para el acelerador del endurecimiento APH, por ejemplo, en composiciones anaerobias endurecibles, tales como adhesivos.

- 5 Los aceleradores anaerobios del endurecimiento de la invención se prepararon de acuerdo con el esquema sintético representado a continuación:



- 10 Se hicieron reaccionar ácido 4-(dimetilamino)benzoico y glicidol en presencia de acetonitrilo en cantidades y de la manera descrita a continuación para formar productos de reacción (aductos) de DMABA-glicidol tal como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1

Reactivos y materiales:				
Reactivo	1	2	Acetonitrilo	3
PM	165,19	74,08	41,05	239,27
% activo	98	96	99	x
Densidad (g/ml)	x	1,117 a 25C	0,786	x
				Rendimiento teórico:
Cantidad (g)	25,00	10,07	100 ml	28,39
mmoles	118,65	130,52	x	118,65

- 15 A un matraz de 3 bocas de 500 ml de fondo redondo equipado con agitación magnética, un condensador de reflujo, un embudo de adición equilibrado a presión, purga de nitrógeno y sonda térmica se añadió DMABA (1) y acetonitrilo. El DMABA era poco soluble en acetonitrilo a 80°C. Se añadió glicidol durante ~20 minutos y la mezcla se agitó durante una noche a 80°C. Por la mañana, era evidente que una cantidad considerable de DMABA se solubilizó (color violeta y menos sólido evidente). La reacción continuó durante el fin de semana (~92 horas). Por la mañana, la mezcla de lavanda se disolvió por completo. La mezcla se enfrió a aproximadamente 25°C y el sólido resultante se filtró y se lavó mínimamente con acetonitrilo. El filtrado contenía algo de sólido mientras continuaba enfriándose. El sólido y el filtrado se cribaron mediante FTIR para determinar el grado cualitativo de la reacción. El filtrado se concentró al vacío para dar un sólido. Ambos sólidos se secaron al vacío a 50°C y <200 mTorr hasta que se alcanzó un peso constante. El punto de fusión del producto determinado por DSC fue de 106°C.

25

	Lavanda pálido	Peso	56,5 % del
Aducto de DMABA-Glicidol	Sólido	16,04 g	rendimiento teórico
Aducto de DMABA-Glicidol del filtrado	Sólido de tipo pasta	18,34 g	

30

El aducto de DMABA-glicidol se analizó mediante FT-IR (mostrado en la figura 1) y ¹H RMN. ¹H RMN (DMSO-d₆, 300 MHz) δ 7,75, 6,60, 4,20, 4,10, 3,75, 3,45, 2,90 y 2,0. El análisis de resonancia magnética nuclear de protones se realizó usando un espectrofotómetro Gemini de 300 MHz de Varian. Los puntos de fusión se obtuvieron en un calorímetro diferencial de barrido 2920 de TA Instrument.

Preparación de composiciones anaerobias endurecibles

35

Los componentes seleccionados se premezclaron antes de mezclar con los componentes restantes de la composición de base anaerobia, de la siguiente manera:

Premezcla A:

Componente	% en peso
Dimetacrilato de polietilenglicol	95
Estabilizante fenólico	5

Los componentes de la premezcla A se mezclaron mediante agitación convencional a aproximadamente 25°C.

5

Premezcla B:

Componente	% en peso
Propilenglicol	73,5
Agua (desionizada)	23
Agente quelante	3,5

Los componentes de la premezcla B se mezclaron mediante agitación convencional a aproximadamente 25°C. Las premezclas A y B se usaron para preparar las formulaciones de acuerdo con la tabla 2 de la siguiente manera:

10

Tabla 2

Formulación	A	B	C
Material	Partes	Partes	Partes
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	62,67	62,67	62,67
Premezcla A	0,80	0,80	0,80
Premezcla B	1,50	1,50	1,50
Sacarina	3,78	3,78	3,78
Sílice ahumada Aerosil R972	1,80	1,80	1,80
Monooleato de polietilenglicol	26,85	27,65	26,48
N,N-Dietil-p-toluidina (DEPT)	0,80	0,00	0,00
Aducto de DMABA-glicidol	0,00	0,00	1,17
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	1,80	1,80	1,80
Total	100,00	100,00	100,00

Los primeros cinco componentes se mezclaron en el orden enumerado en la tabla 2. Los componentes se mezclaron usando un mezclador de tipo de hélice de acero inoxidable de manera que los componentes se disolvieran. A medida que los componentes se mezclaron, los componentes del espesante se "disolvieron lentamente en" la formulación y se espesaron para formar una mezcla. Algunos componentes requieren un tiempo de mezcla adicional (mínimamente durante una noche) para disolverse por completo. Los componentes restantes se añadieron a la mezcla y se mezclaron como anteriormente. Se incluyó DEPT en la formulación A como un acelerador adicional. El aducto de DMABA-glicidol anterior se incluyó en la formulación C como un acelerador adicional. No se usó acelerador adicional en la formulación B (control).

15

20

Evaluación de propiedades físicas

Se comparó un sistema de endurecimiento de aducto de DMABA-glicidol (formulación C) de la presente invención con las formulaciones que contienen el componente de endurecimiento convencional DEPT (formulación A) y la formulación de control B (sin acelerador adicional) mediante estabilidad acelerada a 82°C y ensayos de adhesión sobre acero muestras de tuerca/tornillo.

25

Estabilidad en almacenamiento

La estabilidad a 82°C de las formulaciones se determinó de acuerdo con una evaluación en la que se considera que la formulación tiene una estabilidad aceptable en almacenamiento si la formulación adhesiva permanece líquida durante 3 horas o más a 82°C. Se evaluaron tres muestras de cada una de las formulaciones A-C anteriores a 82°C.

30

Tal como se muestra en la tabla 3, las muestras de la formulación C de la presente invención generalmente proporcionaban estabilidad comparable a 82°C a muestras de la formulación A que contenían DEPT.

35

Tabla 3

Fórmula	Estabilidad de 82°C		
	1	2	3
A	< 60	< 90	< 60
B	< 60	< 60	< 60
C	< 60	< 90	< 60

Tiempos de fraguado

5 Se realizó un ensayo de adhesión de rotura/residual de acuerdo con la norma ASTM D5649. El esfuerzo de torsión de rotura es el esfuerzo de torsión inicial requerido para disminuir o eliminar la carga axial en un conjunto asentado. El esfuerzo de torsión residual, después de la rotura inicial de la unión, se mide en cualquier punto durante la rotación de 360° de la tuerca. El esfuerzo de torsión predominante se determina normalmente a 180° de la rotación de la tuerca. Se desengrasaron tuercas y tornillos de acero de 3/8x16 con 1,1,1-tricloroetileno, se aplicó adhesivo al
10 tornillo y la tuerca se enroscó al tornillo con un casquillo de acero como un espaciador.

Se ensamblaron veinte muestras de tornillo y tuerca para cada formulación adhesiva ensayada. Para los ensayos de adhesión de rotura/residual, las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente durante 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y 24 horas después del ensamblaje (cinco muestras cada uno). Los esfuerzos de torsión de rotura y residual (en lb_r) se grabaron después para cinco muestras de cada formulación adhesiva después de 15 minutos, 30 minutos,
15 una hora y después de 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y humedad relativa del 45-50 %, respectivamente. Las fuerzas de torsión se midieron usando un analizador de esfuerzo de torsión automático calibrado. Los datos para estas evaluaciones se exponen a continuación en la tabla 4 y la figura 2.

20 Estos datos indican que la formulación B de acuerdo con esta divulgación exhibía propiedades de rotura y residuales generalmente similares a temperatura ambiente en comparación con los adhesivos anaerobios tradicionales basados en (met)acrilato cuando se aplicaban y se endurecían sobre los sustratos.

Tabla 4

Muestra		15 minutos		30 minutos		1 hora		24 horas	
		15	180	30	180	60	180	1440	180
		Rotura	Residual	Rotura	Residual	Rotura	Residual	Rotura	Residual
A		62	6	85	6	122	4	191	9
	+/-	7	0	7	0	10	2	12	7
B		62	6	61	6	88	6	131	6
	+/-	7	0	6	0	15	0	11	1
C		63	6	74	6	76	7	159	5
	+/-	5	0	8	0	9	0	23	3

25 Síntesis hipotética de un resina producto de reacción de resina de DMABA-Glicidol

Las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados tal como se usan en el presente documento:

- 30 Bi(Oct)₃ significa 2-etilhexanoato de bismuto, 70 % en ácido 2-etilhexanoico de King Industries.
 BHT significa hidroxitolueno butilado.
 DBTDL significa dilaurato de dibutilestaño.
 IPDI significa diisocianato de isoforona.
 MeHQ significa parametoxifenol o monometil éter hidroquinona.
 35 PM significa peso molecular promedio en número.
 TRIEGMA significa di-metacrilato de trietilenglicol.

El producto de reacción de DMABA-glicidol del ejemplo A puede usarse para preparar una resina de la presente divulgación. Los siguientes componentes en la tabla 5 pueden hacerse reaccionar tal como se analiza a continuación para formar una resina aceleradora de acuerdo con la presente divulgación:
40

Tabla 5

Reactivo	Peso (g)	Moles	Relación de equiv.	% en peso
IPDI	72,58	0,327	2,000	25,28%
Poliol de policaprolactona CAPA 2085	131,75		1,000	45,88%
Metacrilato de 2-hidroxiethyl	23,54	0,163	0,500	8,20%
Aducto de DMABA-glicidol	18,30	0,082	0,500	6,37%
Antioxidante fenólico IRGANOX 1010 ¹	0,14			
MeHQ	0,14			
DBTDL	0,11			0,04%
Bi(Oct)3	0,37			0,13%
TRIEGMA	40,21			14,00%
Rendimiento teórico (g):	287,15			

¹ Antioxidante fenólico IRGANOX 1010 disponible en el mercado de Ciba Specialty Chemicals.

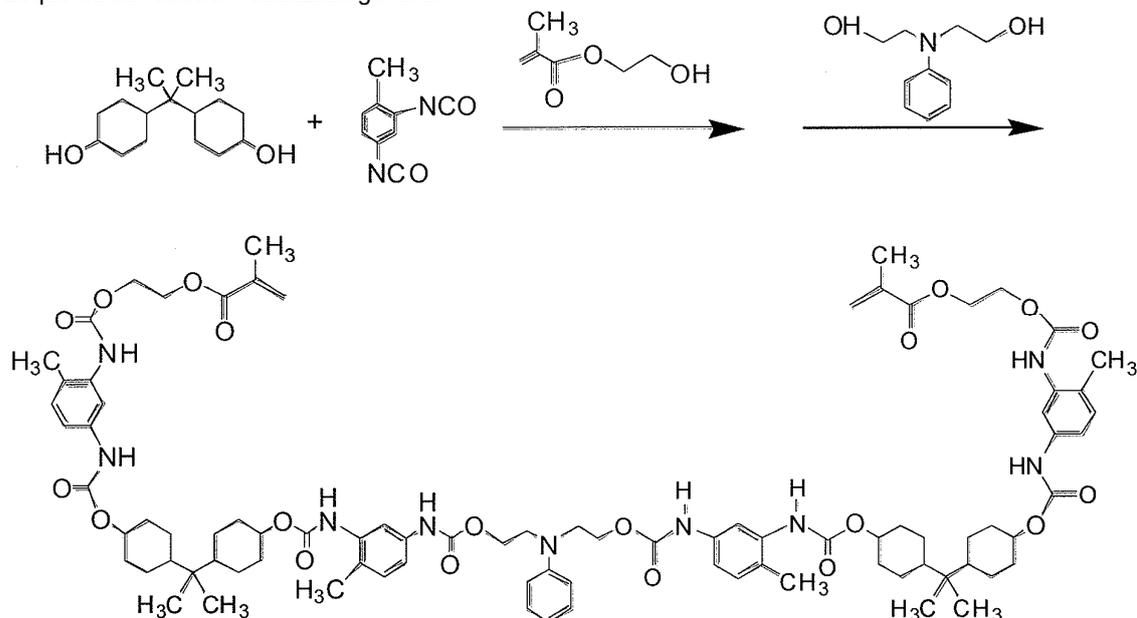
5 La premezcla B, poliol de policaprolactona CAPA 2085, IPDI, TRIEGMA, antioxidante fenólico IRGANOX 1010, MeHQ y DBTDL se añaden a un matraz de reacción y se agitan a 75°C durante 1 hora en aire seco. Se añade HEMA y la mezcla se agita durante 1 hora a 75°C. El producto de reacción puede valorarse para el NCO de la fase "B". Se añaden el aducto de DMABA-glicidol y Bi(Oct)₃ y la mezcla se agita durante 10 horas a 75°C. El IR teórico muestra un 0,04% en peso de NCO restante. Rendimiento teórico: 268,4 g de una resina muy viscosa de color amarillo claro que tiene un peso molecular teórico de 3023,8 g/mol y un 45,9 por ciento en peso del segmento blando teórico.

Ejemplo 2:

Preparación de resina A

Síntesis de producto de reacción basado en diisocianato de tolueno (resina):

Esquema de reacción idealizada general:



20 Un experto en la materia entenderá que otros acrilatos adecuados, isocianatos, etc., tal como se analizó anteriormente, pueden usarse en el esquema de reacción generalizados.

Procedimiento

25 En un reactor de vidrio encamisado de 1 litro equipado con un agitador mecánico y una capa de aire seco se añadió metacrilato de isobornilo (309,0 gramos), una solución estabilizante (6,76 gramos de una solución de 1,96 gramos de

ES 2 663 243 T3

BHT y 1,96 gramos de MEHQ disueltos en 93,86 gramos de metacrilato de isobornilo), 66,9 gramos de bisfenol A hidrogenado, 67,0 gramos de N-fenildietanolamina y 0,59 gramos de dilaurato de dibutilestaño.

5 La mezcla se calentó a 70°C y la temperatura de la camisa se mantuvo a esa temperatura. Se añadió rápidamente diisocianato de tolueno (200 g de una mezcla 80/20 de los isómeros 2,4 y 2,6). La temperatura de reacción se dejó ascender a 125°C durante un período de 5 minutos y se mezcló hasta que la mezcla de reacción se enfrió a 70°C durante un período de 1,5 horas.

10 A continuación se añadió metacrilato de hidroxipropilo (215,9 gramos) y la temperatura de reacción aumentó a 83°C en 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 70°C y se agitó durante 2 horas adicionales. El producto de reacción era un líquido de alta viscosidad de color blanco transparente como el agua.

Preparaciones de resina B y C

15 Síntesis de productos de reacción basados en 2,2'-toliliminodietanol (resinas)

Preparación de resina B:

20 Los siguientes componentes en la tabla 6 se hicieron reaccionar tal como se analiza a continuación para formar una resina aceleradora de acuerdo con la presente divulgación:

Tabla 6

Reactivo	Peso (g)	Moles	Relación de equiv.	% en peso
IPDI	106,54	0,479	2,000	24,27%
Poliol de policaprolactona CAPA 2085	194,27		1,000	44,25%
Metacrilato de 2-hidroxietilo	34,55	0,240	0,500	7,87%
Antioxidante fenólico IRGANOX 1010	0,22			
MeHQ	0,22			
2,2'-Toliliminodietanol	18,65	0,120	0,500	4,25%
DBTDL	0,21			0,05%
Bi(Oct) ₃	0,53			0,12%
Metacrilato de isobornilo	83,84			19,10%
Rendimiento teórico (g):	439,04			

25 Poliol de policaprolactona CAPA 2085, antioxidante fenólico IRGANOX 1010, MeHQ, IPDI, IBOMA (metacrilato de isobornilo) y DBTDL se añadieron a un matraz de reacción y se agitan a 75°C durante 1,5 horas en aire seco. Se añadió HEMA y la mezcla se agitó durante 1 hora a 75°C. Se añadieron 2,2'-toliliminodietanol y Bi(Oct)₃ y la mezcla se agitó durante 8 horas a 75°C. Rendimiento: 424,4 g de una resina muy viscosa que tiene un peso molecular teórico de 3004,5 g/mol y un 44,2 por ciento en peso del segmento blando teórico.

30 Preparación de resina C:

Los siguientes componentes en la tabla 7 se hicieron reaccionar tal como se analiza a continuación para formar una resina aceleradora de acuerdo con la presente divulgación

35

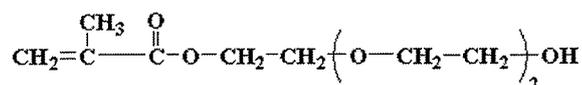
Tabla 7

Reactivo	Peso (g)	Moles	Relación de equiv.	% en peso
TMXDI	138,05	0,565	2,000	27,77%
2,2'-Toliliminodietanol	55,00	0,283	1,000	11,06%
CD 570 ¹	203,96	0,529	1,000	41,02%
Antioxidante fenólico IRGANOX 1010	0,21			
MeHQ	0,21			
DBTDL (I)	0,47			0,09%
DBTDL (II)	0,03			0,01%
Dimetacrilato de hexanodiol (I)	74,25			14,93%

ES 2 663 243 T3

Reactivo	Peso (g)	Moles	Relación de equiv.	% en peso
Dimetacrilato de hexanodiol (II)	25,00			5,03%
Rendimiento teórico (g):	497,18			99,92%

¹ Sartomer CD570 dos moles de metacrilato de hidroxietilo etoxilado que tiene la estructura:



5 Se añadieron antioxidante fenólico IRGANOX 1010, MeHQ, TMXDI (diisocianato de m-tetrametilxilileno), HDDM I (parte I de dimetacrilato de hexanodiol) y DBTDL I a un matraz de reacción y se añadió 2,2'-toliliminodietanol por partes a un matraz de reacción y se le dejó enfriar a 80°C. El producto de reacción se agitó a 75 C durante 1 hora en aire seco. Se añadieron CD 570, HDDM II y DBTDL II y la mezcla se agitó durante 2 horas a 75°C. Rendimiento: 487,94 g de una resina fluida de color ámbar claro que tiene un peso molecular teórico de 1453,8 g/mol.

10 Preparación de composiciones anaerobias endurecibles

Los componentes seleccionados se premezclaron antes de mezclar con los componentes restantes de la composición de base anaerobia, de la siguiente manera:

15

Premezcla A:

Componente	% en peso
Dimetacrilato de polietilenglicol	95
Estabilizante fenólico	5

Los componentes de la premezcla A se mezclaron mediante agitación convencional a aproximadamente 25°C.

Premezcla B:

Componente	% en peso
Propilenglicol,	73,5
Agua (desionizada)	23
Agente quelante	3,5

20

Los componentes de la premezcla B se mezclaron mediante agitación convencional a aproximadamente 25°C.

Las permezclas A y B se usaron para preparar las composiciones anaerobias endurecibles B de acuerdo con las tablas 8-12 de la siguiente manera:

25

Tabla 8

Formulación	Orden	1	2	3	4
Material		% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	5	12,67	12,67	12,67	12,67
Monooleato de polietilenglicol (PEG)	5	10,00	10,00	10,00	10,00
Premezcla A	5	0,80	0,80	0,80	0,80
Premezcla B	5	1,50	1,50	1,50	1,50
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	1	50,00	68,65	50,00	69,45
Monooleato de PEG 200 - Suplementario	2	18,65	0,00	19,45	0,00
Sacarina (BS) (sulfamida o-benzoica)	4	3,78	3,78	3,78	3,78
N,N-Dietil-p-toluidina (DEPT)	6	0,80	0,80	0,00	0,00
Resina de aducto de diisocianato de tolueno del ejemplo A (7,5% de acelerador)	6	0,00	0,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliliminodietanol del ejemplo B (4,25% de acelerador)	6	0,00	0,00	0,00	0,00

ES 2 663 243 T3

Formulación	Orden	1	2	3	4
Material		% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Resina de aducto de toliminodietanol del ejemplo C (11,06% de acelerador)	6	0,00	0,00	0,00	0,00
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	3	1,80	1,80	1,80	1,80
Hidroperóxido de t-butilo	3	0,00	0,00	0,00	0,00
		100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 9

Formulación	Orden	5	6	7	8	9	10
Material		% en peso					
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	5	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67
Monooleato de polietilenglicol (PEG)	5	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Premezcla A	5	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Premezcla B	5	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	1	20,00	39,45	20,00	39,45	20,00	39,45
Monooleato de PEG 200 - Suplementario	2	19,45	0,00	19,45	0,00	19,45	0,00
Sacarina (BS) (sulfamida o-benzoica)	4	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78
N,N-Dietil-p-toluidina (DEPT)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Resina de aducto de diisocianato de tolueno del ejemplo A (7,5% de acelerador)	6	30,00	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliminodietanol del ejemplo B (4,25% de acelerador)	6	0,00	0,00	30,00	30,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliminodietanol del ejemplo C (11,06% de acelerador)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	30,00	0,00
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	3	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Hidroperóxido de t-butilo	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 10

Formulación	Orden	11	12	13	14	15	16
Material		% en peso					
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	5	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67
Monooleato de polietilenglicol (PEG)	5	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Premezcla A	5	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Premezcla B	5	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	1	0,00	19,45	0,00	19,45	0,00	19,45
Monooleato de PEG 200 - Suplementario	2	19,45	0,00	19,45	0,00	19,45	0,00
Sacarina (BS) (sulfamida o-benzoica)	4	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78
N,N-Dietil-p-toluidina (DEPT)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Resina de aducto de diisocianato de tolueno del ejemplo A (7,5% de	6	50,00	50,00	0,00	0,00	0,00	0,00

ES 2 663 243 T3

Formulación	Orden	11	12	13	14	15	16
acelerador)							
Resina de aducto de toliminodietanol del ejemplo B (4,25% de acelerador)	6	0,00	0,00	50,00	50,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliminodietanol del ejemplo C (11,06% de acelerador)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	50,00	50,00
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	3	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Hidroperóxido de t-butilo	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 11

Formulación	Orden	17	18	19	20	21	22
Material		% en peso					
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	5	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67
Monooleato de polietilenglicol (PEG)	5	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Premezcla A	5	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Premezcla B	5	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	1	20,00	40,05	20,00	40,05	20,00	40,05
Monooleato de PEG 200 - Suplementario	2	20,05	0,00	20,05	0,00	20,05	0,00
Sacarina (BS) (sulfamida o-benzoica)	4	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78
N,N-Dietil-p-toluidina (DEPT)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Resina de aducto de diisocianato de tolueno del ejemplo A (7,5% de acelerador)	6	30,00	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliminodietanol del ejemplo B (4,25% de acelerador)	6	0,00	0,00	30,00	30,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliminodietanol del ejemplo C (11,06% de acelerador)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	30,00	30,00
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hidroperóxido de t-butilo	3	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 12

Formulación	Orden	23	24	25	26	27	28
Material		% en peso					
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	5	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67
Monooleato de polietilenglicol (PEG)	5	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Premezcla A	5	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Premezcla B	5	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Dimetacrilato de polietilenglicol (PEG)	1	0,00	20,05	0,00	20,05	0,00	20,05
Monooleato de PEG 200 - Suplementario	2	20,05	0,00	20,05	0,00	20,05	0,00
Sacarina (BS) (sulfamida o-benzoica)	4	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78
N,N-Dietil-p-toluidina (DEPT)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Formulación	Orden	23	24	25	26	27	28
Material		% en peso					
Resina de aducto de diisocianato de tolueno del ejemplo A (7,5% de acelerador)	6	50,00	50,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliliminodietanol del ejemplo B (4,25% de acelerador)	6	0,00	0,00	50,00	50,00	0,00	0,00
Resina de aducto de toliliminodietanol del ejemplo C (11,06% de acelerador)	6	0,00	0,00	0,00	0,00	50,00	50,00
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hidroperóxido de t-butilo	3	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Los componentes se mezclaron en el orden enumerado en las tablas 8-12 usando un mezclador de tipo de hélice de acero inoxidable de manera que los componentes se disolvieran. A medida que los componentes se mezclaron, los componentes del espesante se "disolvieron lentamente en" la formulación y se espesaron para formar una mezcla. Algunos componentes requieren un tiempo de mezcla adicional (mínimamente durante una noche) para disolverse por completo. Se incluyeron resina de aducto de diisocianato de tolueno o resina de aducto de toliliminodietanol como un acelerador en las formulaciones 5-28 en diferentes cantidades tal como se muestra en las tablas 9-12.

5

Evaluación de propiedades físicas

10

Las resinas de aducto de diisocianato de tolueno (formulaciones 5, 6, 11, 12, 17, 18, 23 y 24) o resinas de aducto de toliliminodietanol (formulaciones 7-10, 13-16, 19-22 y 25-28) de la presente divulgación se compararon con formulaciones que contienen sacarina de componente de endurecimiento convencional y DEPT (formulaciones 1-4) mediante ensayos de estabilidad acelerada y de adhesión a 82°C en probetas de tuerca/tornillo de acero.

15

Estabilidad en almacenamiento

20

La estabilidad a 82°C de las formulaciones se determinó de una manera tal como se analiza en el ejemplo 1 anterior en una evaluación en la que se considera que la formulación tiene una estabilidad aceptable en almacenamiento si la formulación adhesiva permanece líquida durante 3 horas o más a 82°C. Se evaluaron tres muestras de cada una de las formulaciones 1-28 anteriores a 82°C. Tal como se muestra en la tabla 13, las muestras de las formulaciones 5-28 de la presente invención puede proporcionar estabilidad generalmente aceptable a 82°C.

Tabla 13

Controles			con CHP			con tBuOOH			
Fórmula	Muestra 1, minutos	Estabilidad a 82 C Muestra 2, minutos	Muestra 1, minutos	Estabilidad a 82 C Muestra 2, minutos	Muestra 3, minutos	Fórmula	Muestra 1, minutos	Estabilidad a 82 C Muestra 2, minutos	Muestra 3, minutos
1	>180	>180	5	>180	>180	17	>180	>180	>180
2	>180	>180	6	>180	>180	18	>180	>180	>180
3	>180	>180	7	<30	<30	19	<60	<60	<60
4	>180	>180	8	<60	<60	20	<30	<30	<60
5	>180	>180	9	>180	>180	21	<90	<120	<120
6	>180	>180	10	>180	>180	22	<60	<60	<60
			11	>180	>180	23	>180	>180	>180
			12	>180	>180	24	>180	>180	>180
			13	<30	<30	25	<30	<30	<30
			14	<30	<30	26	<30	<30	<30
			15	>180	>180	27	<30	<30	<30
			16	<30	<30	28	<30	<30	<30

Tiempos de fraguado

Se realizó un ensayo de adhesión de rotura/residual de acuerdo con la norma ASTM D5649 de una manera tal como se analizó anteriormente. Los esfuerzos de torsión de rotura y residual (en lb_f) se grabaron para cinco muestras de cada formulación adhesiva después de 15 minutos, 30 minutos, una hora y después de 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y humedad relativa del 45-50 %, respectivamente. Los datos para estas evaluaciones se exponen a continuación en las tablas 14-17 y las figuras 3 y 4.

En la figura 3, los datos de rotura y residuales representados como 1-6, 11 y 12 corresponden a las formulaciones 1-6, 11 y 12 anteriormente, respectivamente. Las formulaciones 5, 6, 11 y 12 incluyen la resina de aducto de diisocianato de tolueno del ejemplo A como un acelerador.

En la figura 4, los datos de rotura y residuales representados como 1-4, 17, 18, 23 y 24 corresponden a las formulaciones 1-4, 17, 18, 23 y 24 anteriormente, respectivamente. Las formulaciones 17, 18, 23 y 24 incluyen la resina de aducto de diisocianato de tolueno del ejemplo A como un acelerador.

Estos datos indican que las formulaciones 5-28 de acuerdo con esta invención exhibían propiedades de rotura y residuales similares a temperatura ambiente en comparación con los adhesivos anaerobios tradicionales basados en (met)acrilato cuando se aplicaban y se endurecían sobre los sustratos.

Tabla 14

Fórmula	Rotura/180 residual (en libras)								
	15 minutos		30 minutos		1 hora		24 horas		
	15		30		60		1440		
	Rotura	180 Residual	Rotura	180 Residual	Rotura	180 Residual	Rotura	180 Residual	
1		62	5	72	4	101	12	132	19
	+/-	6	1	17	5	12	7	10	14
2		82	9	94	61	118	67	139	127
	+/-	2	7	17	35	11	53	7	71
3		54	7	53	6	72	6	168	26
	+/-	8	0	11	0	13	0	8	4
4		53	6	58	6	80	5	128	106
	+/-	11	1	12	0	7	1	67	35
5		53	6	66	6	77	5	214	44
	+/-	8	0	7	0	12	1	18	18
6		51	6	60	6	100	9	240	245
	+/-	11	1	7	0	19	11	45	35
7		50	6	51	6	65	4	127	26
	+/-	7	0	5	1	12	3	8	6
8		59	6	61	5	93	27	163	124
	+/-	12	0	13	3	22	27	13	32
9		60	6	80	4	113	11	205	28
	+/-	9	0	14	2	10	6	24	3

Tabla 15

Fórmula	Rotura/180 residual (en libras)								
	15 minutos		30 minutos		1 hora		24 horas		
	15		30		60		1440		
	Rotura	180 Residual	Rotura	180 Residual	Rotura	180 Residual	Rotura	180 Residual	
10		68	5	94	16	117	96	180	205
	+/-	15	2	7	15	26	52	5	50
11		48	6	77	6	74	4	188	95
	+/-	6	0	19	0	16	2	17	29

ES 2 663 243 T3

Fórmula		<i>Rotura/180 residual (en libras)</i>							
		<i>15 minutos</i>		<i>30 minutos</i>		<i>1 hora</i>		<i>24 horas</i>	
		15		30		60		1440	
		<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>
12		53	6	72	6	76	4	311	270
	+/-	6	1	11	0	15	2	35	22
13		48	7	58	7	76	5	88	20
	+/-	8	0	11	1	8	1	7	8
14		46	6	73	6	85	5	153	115
	+/-	6	1	10	1	11	2	18	38
15		61	6	82	4	108	6	203	34
	+/-	8	0	13	2	9	2	13	10
16		74	5	112	41	130	112	216	175
	+/-	15	2	10	23	4	18	10	27
17		48	6	79	6	85	5	175	56
	+/-	23	0	16	0	13	1	8	22
18		58	6	88	6	72	11	200	273
	+/-	8	0	11	0	11	8	32	25

Tabla 16

Fórmula		<i>Rotura/180 residual (en libras)</i>							
		<i>15 minutos</i>		<i>30 minutos</i>		<i>1 hora</i>		<i>24 horas</i>	
		15		30		60		1440	
		<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>
19		57	6	74	6	65	4	129	29
	+/-	10	0	13	0	4	2	10	7
20		72	6	99	5	71	30	175	137
	+/-	10	1	16	1	36	22	15	40
21		73	6	95	4	102	8	220	40
	+/-	4	0	11	1	5	2	29	11
22		74	6	104	35	98	25	151	103
	+/-	5	0	19	21	9	4	15	49
23		63	6	65	6	75	5	228	135
	+/-	14	0	9	0	7	2	26	43
24		71	6	65	6	96	6	286	298
	+/-	20	1	7	1	15	1	22	39
25		57	6	59	6	70	6	90	13
	+/-	8	1	8	1	15	0	12	3
26		66	7	73	6	68	6	166	136
	+/-	9	0	12	0	7	0	15	61

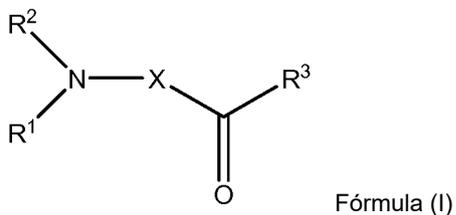
Tabla 17

Fórmula		<i>Rotura/180 residual (en libras)</i>							
		<i>15 minutos</i>		<i>30 minutos</i>		<i>1 hora</i>		<i>24 horas</i>	
		15		30		60		1440	
		<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>	<i>Rotura</i>	<i>180 Residual</i>
27		49	7	78	5	86	3	246	32
	+/-	4	1	6	2	8	2	15	15
28		72	6	91	28			176	138
	+/-	12	2	29	17			24	56

REIVINDICACIONES

1. Un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende:

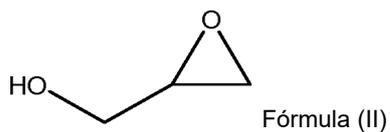
5 (a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):



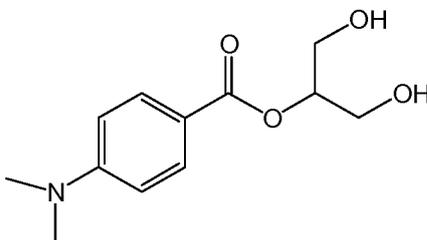
10 en el que en la Fórmula (I):

X es arileno;
 R¹ y R² son cada uno independientemente alquilo;
 R³ es hidroxilo; y

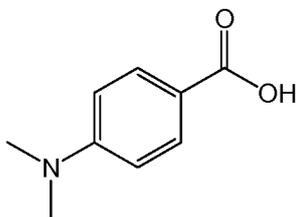
15 (b) el compuesto representado por la Fórmula estructural (II):



20 en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales -OH colgantes, y en el que el producto de reacción comprende al menos un compuesto de Fórmula estructural (A):



25 2. El producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de Fórmula (I) es:

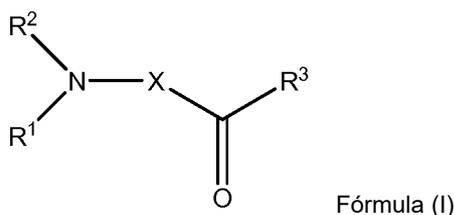


3. Un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende:

30 (a) al menos un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende:

(i) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):

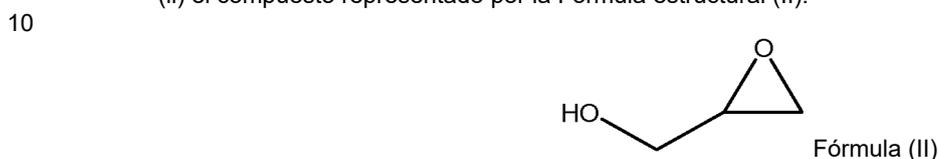
35



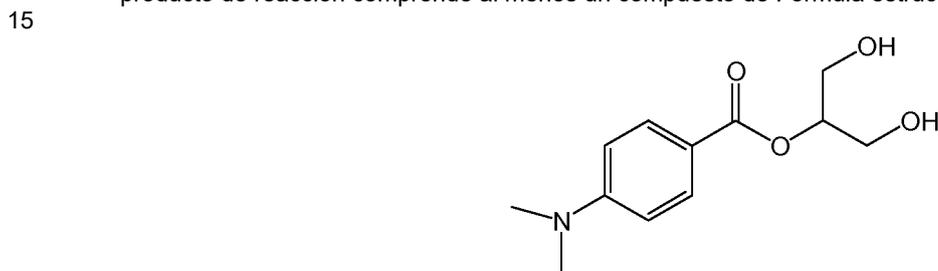
en el que en la Fórmula I:

- 5 X es arileno;
 R¹ y R² son cada uno independientemente alquilo;
 R³ es hidroxil; y

(ii) el compuesto representado por la Fórmula estructural (II):



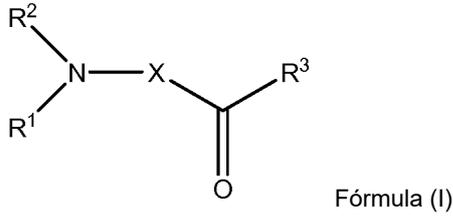
en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales -OH colgantes, y en el que el producto de reacción comprende al menos un compuesto de Fórmula estructural (A):



y,
 (b) al menos un material con funcionalidad isocianato.

- 20 4. El producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el producto de reacción comprende una funcionalidad de isocianato residual.
- 25 5. El producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el al menos un material con funcionalidad isocianato se selecciona entre el grupo que consiste en diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-Undecanotriisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, bis(isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)éter, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil)octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster metílico de lisinadiisocianato, éster metílico de lisinatriisocianato, 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato), 4,4'-isopropilideno-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de isofoforona (IPDI), diisocianato de meta-tetrametilxilileno (TMXDI) y mezclas de los mismos.
- 35 6. Una composición que comprende el producto de reacción de la reivindicación 1 o la reivindicación 3.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, que incluye además iniciadores de radicales libres, co-aceleradores de radicales libres, e inhibidores de la generación de radicales libres y/o catalizadores metálicos.
- 40 8. Un método de fabricación de un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende hacer reaccionar:

a) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):

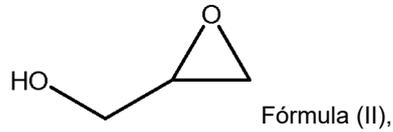


5 en el que en la Fórmula (I):

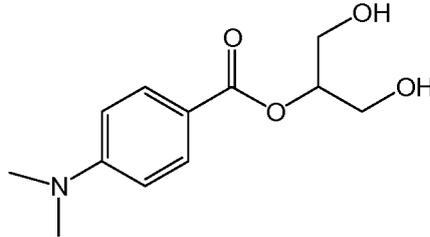
X es arileno;
 R¹ y R² son cada uno independientemente alquilo;
 R³ es hidroxilo; y

10

b) el compuesto representado por la Fórmula estructural (II):



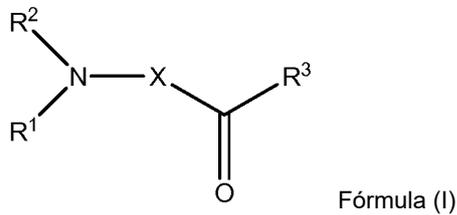
15 en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales -OH colgantes, y en el que el producto de reacción comprende al menos un compuesto de Fórmula estructural (A):



20 9. El método de fabricación de un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende hacer reaccionar:

a) al menos un producto de reacción preparado a partir de reactantes que comprende:

25 (i) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo de compuestos representados por la Fórmula estructural (I):

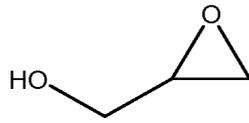


30 en el que en la Fórmula I:

X es arileno;
 R¹ y R² son cada uno independientemente alquilo,
 R³ es hidroxilo; y

35

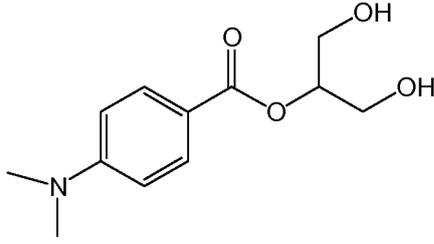
(ii) el compuesto representado por la Fórmula estructural (II):



Fórmula (II),

en el que el producto de reacción comprende al menos dos grupos funcionales -OH colgantes, y en el que el producto de reacción comprende al menos un compuesto de Fórmula estructural (A):

5

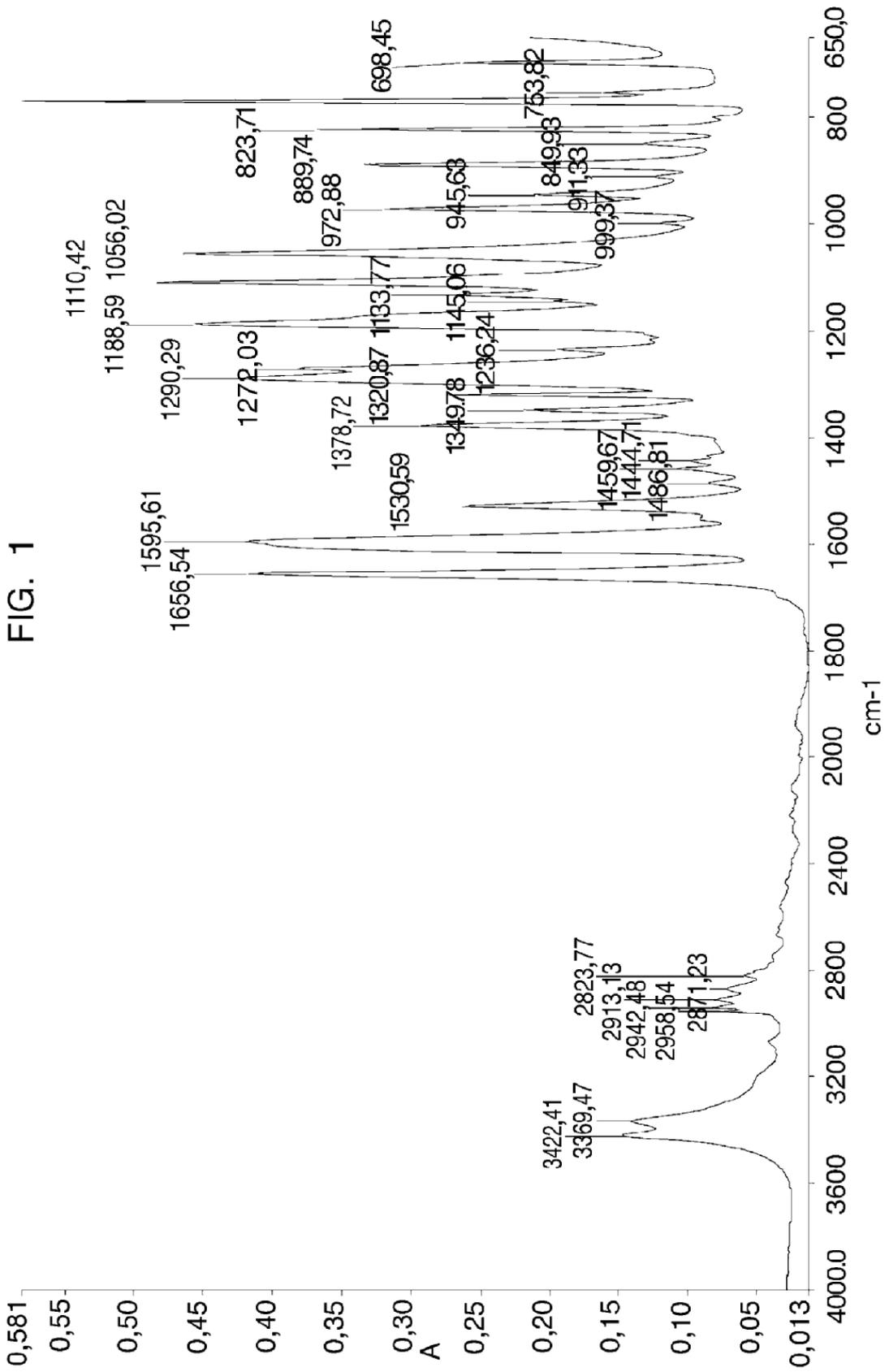


;

y,
b) al menos un material con funcionalidad isocianato.

10

10. Uso de un producto de reacción de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como acelerador del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles.



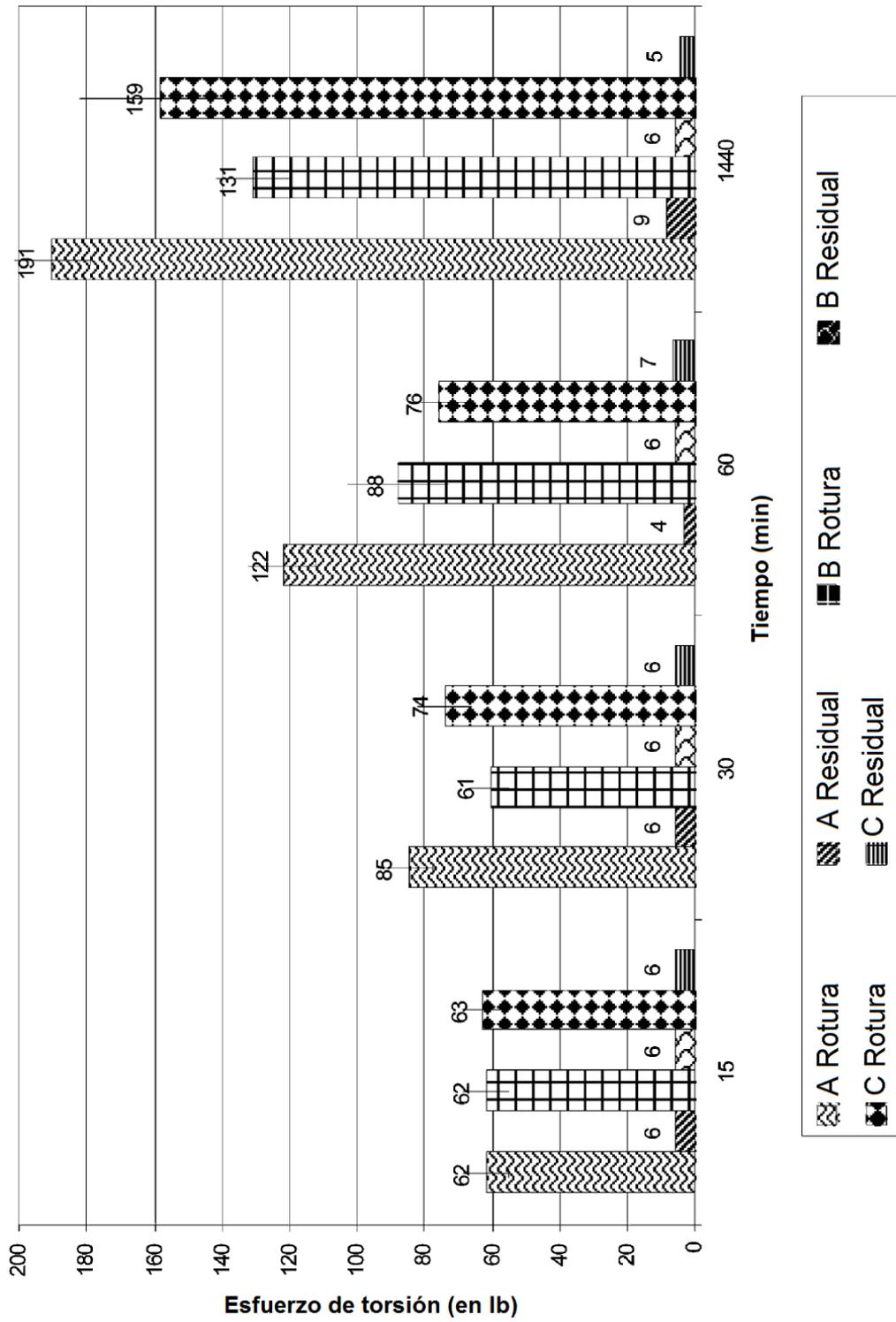


FIG. 2

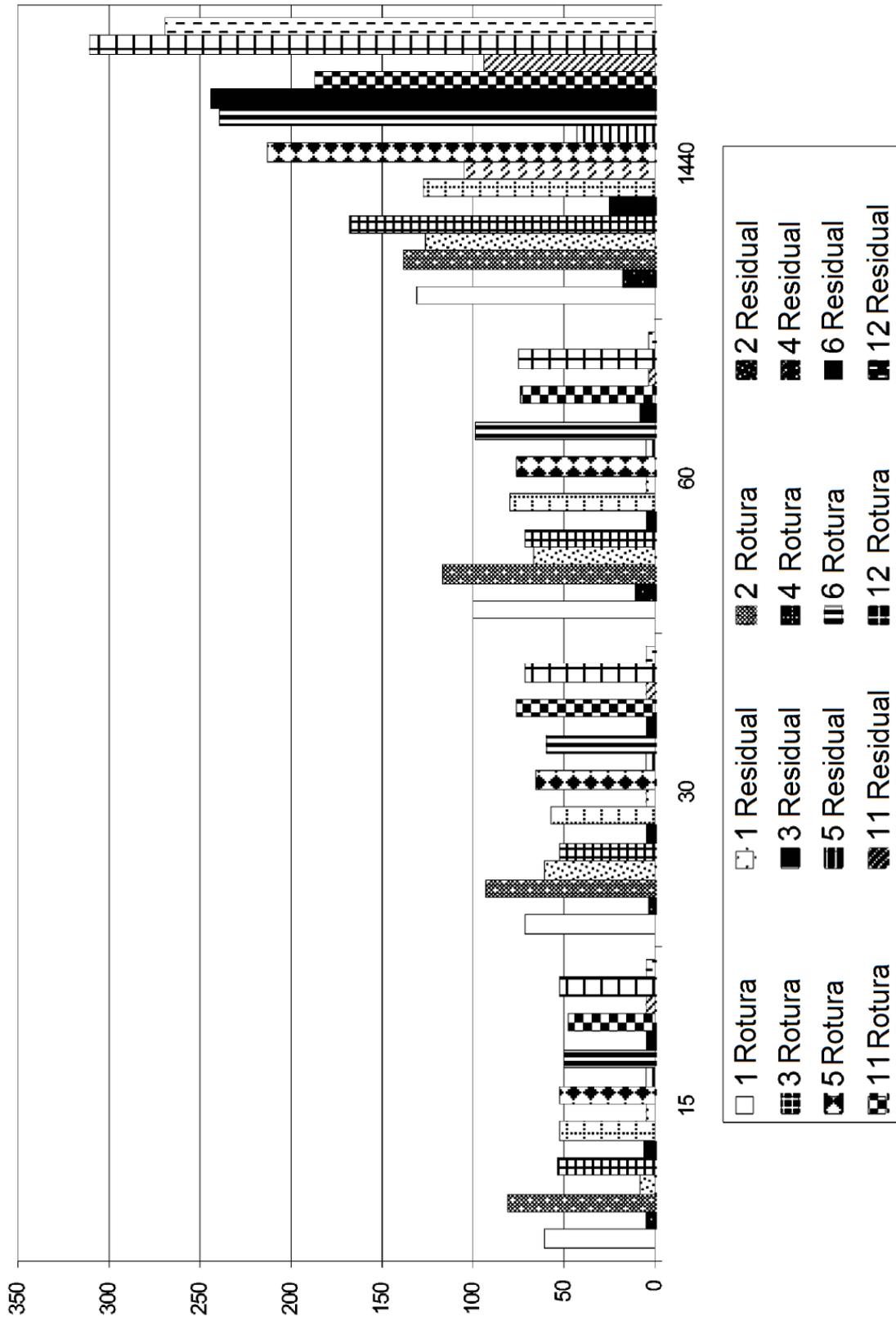


FIG. 3

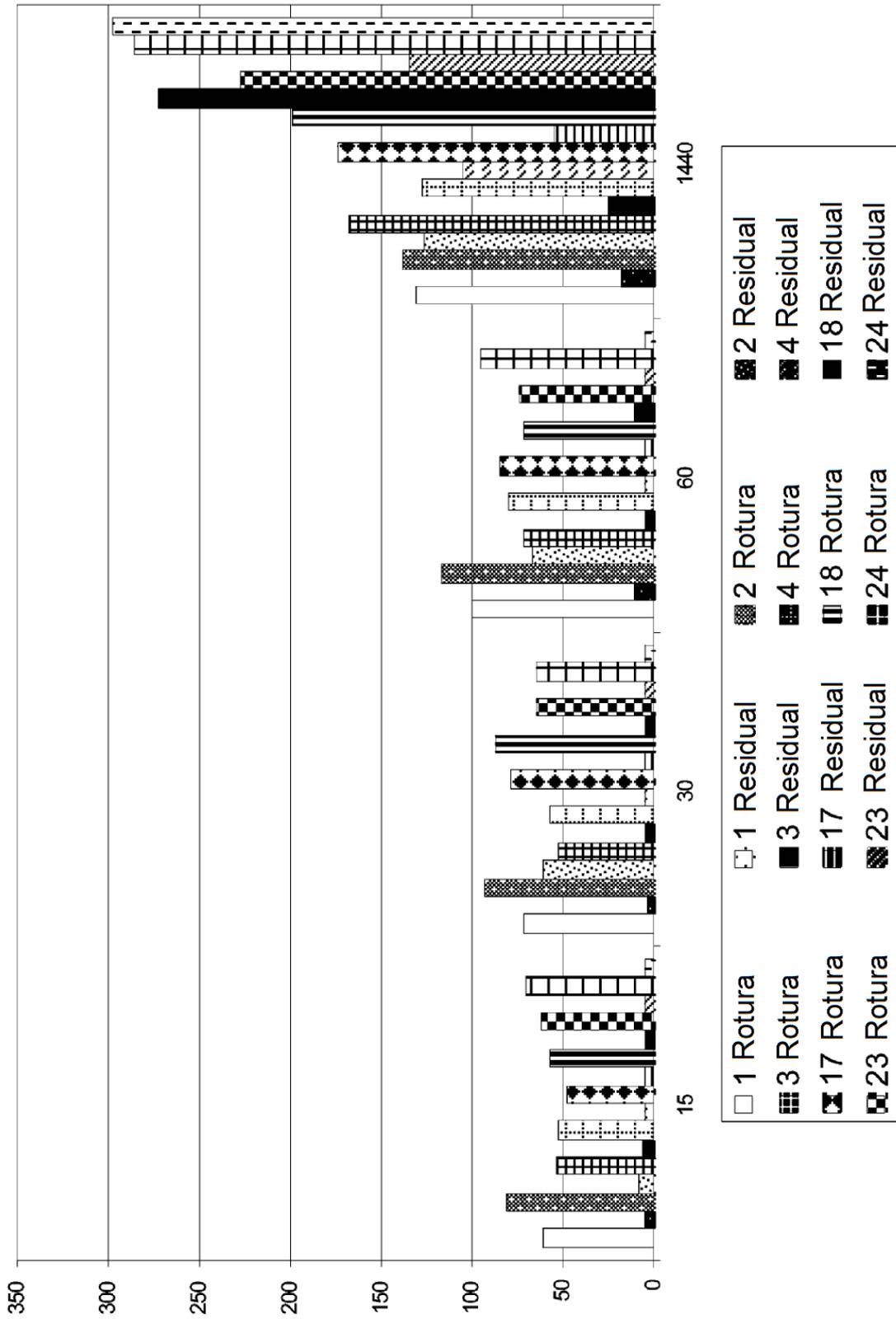


FIG. 4