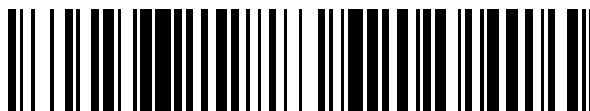


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 732**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2012 PCT/IB2012/053535**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13011421**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2012 E 12754095 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2732000**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato**

30 Prioridad:

15.07.2011 US 201161508119 P

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

01.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HEDDERMAN, PATRICIA;
WARD, EMER;
HALLY, WILLIAM;
MOORE, DEBORAH;
PHELAN, MARISA y
DUFFY, CORMAC**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 706 732 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

Composiciones de cianoacrilato

5 Antecedentes

Campo

10 Esta invención se refiere a composiciones que contienen cianoacrilato de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 que incluyen, además del componente de cianoacrilato, un anhídrido ftálico hidrogenado y, opcionalmente, un benzonitrilo. Los productos curados de las composiciones de cianoacrilato de la invención demuestran una resistencia térmica mejorada sin comprometer el tiempo de fijación, la estabilidad o el color.

15 Breve descripción de la tecnología relacionada

Las composiciones adhesivas de cianoacrilato son bien conocidas, y se usan ampliamente como adhesivos instantáneos de curado rápido con una extensa variedad de usos. Véase H.V. Coover, D.W. Dreifus y J.T. O'Connor, "Cyanoacrylate Adhesives" en *Handbook of Adhesives*, 27, 463-77, I. Skeist, ed., Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 3ª ed. (1990). Véase también G.H. Millet, "Cyanoacrylate Adhesives" en *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*, S.R. Hartshorn, ed., Plenum Press, Nueva York, págs. 249-307 (1986).

25 La patente de Estados Unidos n.º 4 440 910 (O'Connor) fue la primera en usar composiciones de cianoacrilato endurecido con caucho mediante el uso de determinados polímeros orgánicos como aditivos de endurecimiento que son elastoméricos, es decir, de carácter elástico. La patente '910, por tanto, menciona y reivindica un adhesivo curable que comprende una mezcla sustancialmente sin disolventes de: (a) un éster de cianoacrilato, y (b) de aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 20 % en peso de un polímero elastomérico. El polímero elastomérico se selecciona entre copolímeros elastoméricos de un monómero de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico o (iii) acetato de vinilo. De forma más específica, la patente '910 indica que se encontró que eran particularmente útiles como aditivos de endurecimiento para cianoacrilatos, cauchos acrílicos; poliéster uretanos; acetatos de etileno-vinilo; cauchos fluorados; polímeros de isopreno-acrilonitrilo; polietilenos clorosulfonados; y homopolímeros de acetato de polivinilo.

35 Los polímeros elastoméricos se describen en la patente '910 como homopolímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico; copolímeros de otro monómero polimerizable, tal como alquenos inferiores, con un éster alquílico o alcoxi de ácido acrílico; y copolímeros de ésteres alquílicos o alcoxi de ácido acrílico. Otros monómeros insaturados que se pueden copolimerizar con los ésteres alquílicos y alcoxi de acrílico incluyen dienos, compuestos insaturados reactivos que contienen halógeno y otros monómeros acrílicos tales como acrílamidas.

40 La patente de Estados Unidos n.º 5 288 794 (Attarwala) se refiere a una formulación adhesiva de monómeros cianoacrilato mejorada, en la que se proporciona una cantidad eficaz, a fin de aumentar la resistencia térmica del adhesivo polimerizado, de un compuesto mono-, poli- o heteroaromático caracterizado por al menos tres sustituciones sobre un anillo aromático del mismo, siendo dos o más de las sustituciones grupos aceptores de electrones. Ejemplos del compuesto aromático se dan como 2,4-dinitrofluorobenceno; 2,4-dinitroclorobenceno; 2,4-difluoronitrobenceno; 3,5-dinitrobenzonitrilo; 2-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo; 4,4'-difluoro-3,3'-dinitrofenilsulfona; 45 pentafluoronitrobenceno; pentafluorobenzonitrilo; α,α,α -2-tetrafluoro-p-tolunitrilo y tetracloroterftalunitrilo.

Antes del descubrimiento de la patente '794, se efectuaron muchos intentos para mejorar la estabilidad térmica de las uniones de adhesivos de cianoacrilato.

50 Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 3 832 334 se refiere a la adición de anhídrido maleico, del cual se ha comunicado que produce adhesivos de cianoacrilato con resistencia térmica incrementada (cuando se curan) manteniendo a la vez una velocidad de curado elevada.

55 La patente de Estados Unidos n.º 4 196 271 se refiere a ácidos tri-, tetracarboxílicos y superiores, o anhídridos de los mismos, de los cuales se ha comunicado que son útiles para mejorar la resistencia térmica de adhesivos de cianoacrilato curados.

60 La patente de Estados Unidos n.º 4 450 265 se refiere al uso de anhídrido ftálico para mejorar la resistencia térmica de adhesivos de cianoacrilato. Más específicamente, la patente '265 menciona y reivindica una composición adhesiva que comprende un constituyente polimerizable la mayor parte del cual comprende al menos un éster de ácido 2-cianoacrílico, caracterizada por que la composición comprende adicionalmente una proporción de anhídrido ftálico eficaz para influir favorablemente en la resistencia y/o durabilidad de las uniones adhesivas formadas a partir de la composición, con exposición a la humedad o a temperatura elevada. La cantidad eficaz se comunicó que era del 0,1 % al 5,0 %, tal como del 0,3 % al 0,7 %, en peso de la composición. La patente '265 indica la superioridad del 65 anhídrido ftálico respecto a composiciones en las que no se usó aditivo, y en las que se usó anhídrido maleico (si bien menos pronunciado en el caso de cizallas de acero inoxidable que en las de aluminio).

La patente de Estados Unidos n.º 4 532 293 se refiere al uso de ácido benzofenonatetracarboxílico o su anhídrido y menciona que ese proporciona una resistencia térmica superior a adhesivos de cianoacrilato.

5 La patente de Estados Unidos n.º 4 490 515 se refiere a composiciones de cianoacrilato que contienen determinados compuestos de maleimida o nadimida para mejorar las propiedades de resistencia térmica.

A pesar del estado de la técnica y de los esfuerzos hasta la fecha por mejorar la resistencia térmica de las composiciones de cianoacrilato, sigue existiendo desde hace tiempo la necesidad, aún no satisfecha, de proporcionar tal resistencia térmica a productos de reacción curados de tales composiciones de cianoacrilato sin comprometer el tiempo de fijación, la estabilidad o el color de las propias composiciones de cianoacrilato. Hasta ahora.

Sumario

15 Se proporcionan, por tanto, composiciones de cianoacrilato, las cuales incluyen, además del componente de cianoacrilato, un anhídrido hidrogenado y, opcionalmente, un benzonitrilo.

La inclusión del anhídrido hidrogenado anteriormente mencionado, con o sin el benzonitrilo, proporciona propiedades mejoradas, tales como una resistencia térmica, sin comprometer las velocidades de fijación, la estabilidad y/o el color, cuando se comparan con composiciones de cianoacrilato comparables, (1) sin un anhídrido ftálico hidrogenado o (2) sin un benzonitrilo, con uno pero no el otro y con el propio anhídrido ftálico, tal como se muestra en los Ejemplos.

25 Esta invención se refiere también a un método de unión de dos sustratos entre sí, incluyendo dicho método aplicar a al menos uno de los sustratos una composición tal como la descrita anteriormente, y acoplar posteriormente los sustratos entre sí.

Además, la presente invención se refiere a productos de reacción de las composiciones de la invención.

30 Asimismo, la invención se refiere a un método de preparación de las composiciones de la invención, y a un método para conferir resistencia térmica mejorada a un producto de reacción curado de una composición de cianoacrilato, sin comprometer al menos uno de los siguientes: el tiempo de fijación, la estabilidad o el color.

La invención se comprenderá más a fondo mediante la lectura de la sección titulada "Descripción detallada", la cual sigue a continuación.

Breve descripción de las figuras

40 La FIG. 1 muestra un diagrama de barras de la resistencia a la cizalla conservada tras un envejecimiento térmico a una temperatura de 120 °C durante un periodo de 500 horas para una composición de cianoacrilato con un anhídrido hidrogenado a dos diferentes niveles en comparación con un control, LOCTITE 401, sobre sustratos de acero blando granallado (GBMS, por sus siglas en inglés).

45 La FIG. 2 muestra un diagrama de barras de la resistencia a la cizalla conservada tras un envejecimiento térmico a una temperatura de 120 °C durante un periodo de 1000 horas para una composición de cianoacrilato con un anhídrido hidrogenado a un nivel del 0,1 % y un benzonitrilo a un nivel del 0,5 % en comparación con un control LOCTITE 401, y LOCTITE 401 con (a) anhídrido dimetilmaleico o sulfuro de etileno y (b) anhídrido dimetilmaleico y pentafluorobenzonitrilo y (c) pentafluorobenzonitrilo sobre sustratos de acero blando granallado (GBMS).

Descripción detallada

50 Tal como se ha indicado anteriormente, esta invención se refiere a una composición de cianoacrilato, la cual incluye, además del componente de cianoacrilato, un anhídrido hidrogenado y, opcionalmente, un benzonitrilo.

55 El componente de cianoacrilato incluye monómeros de cianoacrilato que se pueden seleccionar con un gran número de sustituyentes, tales como los representados por $H_2C=C(CN)-COOR$ en la que R se selecciona entre grupos alquilo C_{1-15} , alcoxilalquilo, cicloalquilo, alquenilo, aralquilo, arilo, alilo y haloalquilo. Preferentemente, el monómero de cianoacrilato se selecciona entre cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos de butilo (tales como el 2-cianoacrilato de n-butilo), cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de β -metoxietilo y combinaciones de los mismos. Uno particularmente preferente es el 2-cianoacrilato de etilo.

60 El componente de cianoacrilato debe estar incluido en las composiciones en una cantidad en el intervalo de un 50 % a un 99,98 % en peso, siendo preferente el intervalo de un 90 % a un 99 % en peso, y siendo particularmente preferente un 95 % en peso de la composición total.

65

El anhídrido hidrogenado será normalmente un anhídrido ftálico hidrogenado, tal como el anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico. Sin embargo, se pueden usar versiones isoméricas del mismo y versiones parcialmente hidrogenadas del anhídrido ftálico.

5 El anhídrido ftálico hidrogenado se debe usar en una cantidad de hasta un 0,1 % en peso, tal como en el intervalo de un 0,01 a un 0,09, preferentemente en el intervalo de un 0,03 a un 0,05 % en peso. A tal nivel, la etiqueta de un producto generado según el régimen reglamentario del EINECS en Europa no necesitaría llevar la advertencia de "sensibilizante de la piel" para ser conforme con tal parte del reglamento.

10 Cuando se usa, el benzonitrilo se debe seleccionar entre compuestos mono-, poli- o heteroaromáticos caracterizados por al menos tres sustituciones sobre un anillo aromático de los mismos, siendo dos o más de las sustituciones grupos aceptores de electrones. Ejemplos específicos de tales benzonitrilos incluyen 3,5-dinitrobenzonitrilo; 2-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo; pentafluorobenzonitrilo; $\alpha,\alpha,2$ -tetrafluoro-p-tolunitrilo; y tetracloro-terftalunitrilo.

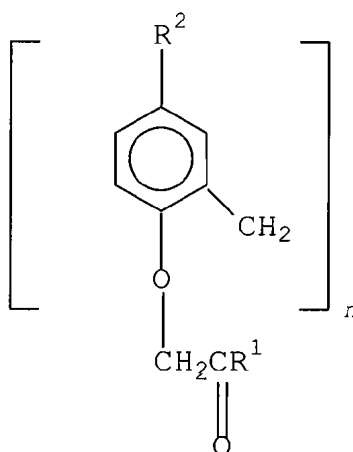
15 Igualmente, cuando se usa el compuesto de benzonitrilo este debe estar presente en una cantidad de hasta un 5 % en peso, tal como de un 0,01 % a un 3 % en peso, tal como de un 0,1 % a un 1 % en peso, siendo particularmente preferente de un 0,5 % en peso.

20 Preferentemente, el anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico se debe usar en una cantidad de hasta un 0,1 % en peso, tal como de un 0,01 % a un 0,1 % en peso, y el pentafluorobenzonitrilo se debe usar en una cantidad de hasta un 0,5 % en peso, tal como de un 0,01 % a un 0,5 % en peso.

25 Se pueden incluir también aceleradores en las composiciones de cianoacrilato de la invención, tal como uno cualquiera o más seleccionados entre calixarenos y oxacalixarenos, silacoronas, éteres corona, ciclodextrinas, di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.

30 En cuanto a los calixarenos y oxacalixarenos, muchos son conocidos, y en la bibliografía de patentes se informa sobre los mismos. Véanse, por ejemplo, las patente de Estados Unidos n.^{os} 4 556 700, 4 622 414, 4 636 539, 4 695 615, 4 718 966, y 4 855 461.

Por ejemplo, con respecto a los calixarenos, aquellos con la siguiente estructura son útiles en el presente documento:



35

en la que R¹ es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R² es H o alquilo; y n es 4, 6 u 8.

40

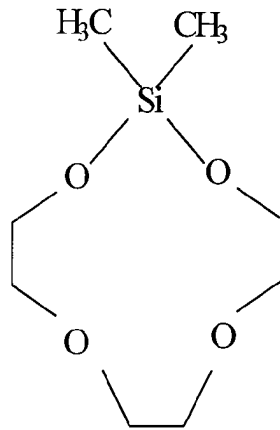
Un calixareno particularmente preferente es el tetrabutyl tetra[2-etoxi-2-oxoetoxi]calix-4-areno.

45

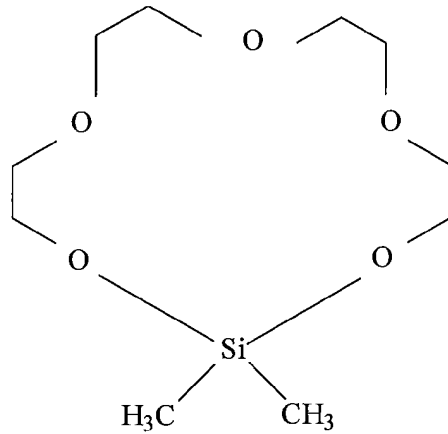
Se conoce un gran número de éteres corona. Por ejemplo, se puede usar uno cualquiera o más de los siguientes: 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitlohexil-18-corona-6, dicitlohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decail-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-metilbenzo-5,6-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-vinilbenzo-15-corona-5, 1,2-vinilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxígeno-20-corona-7. Véase la patente de Estados Unidos n.^o 4 837 260 (Sato). En cuanto a las silacoronas, también muchas son conocidas, y en la bibliografía se informa sobre las mismas.

50

Ejemplos específicos de compuestos silacorona útiles en las composiciones de la invención incluyen:

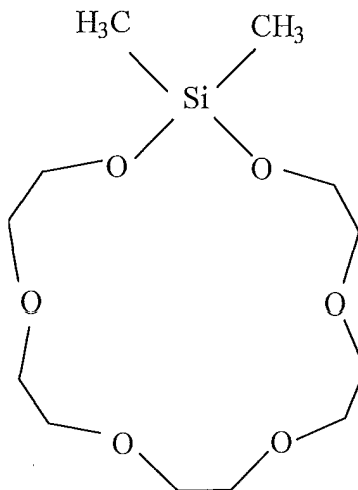


dimetilsila-11-corona-4;



5

dimetilsila-14-corona-5;



10

y dimetilsila-17-corona-6.

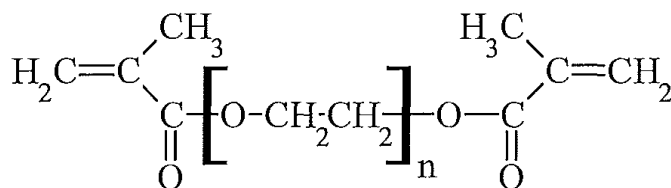
Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4 906 317 (Liu).

15

Se pueden usar muchas ciclodextrinas en conexión con la presente invención. Por ejemplo, aquellas descritas y reivindicadas en la patente de Estados Unidos n.º 5 312 864 (Wenz), ya que los derivados del grupo hidroxilo de una α , β o γ -ciclodextrina que es al menos parcialmente soluble en el cianoacrilato serían elecciones apropiadas para su uso en el presente documento como primer componente acelerador.

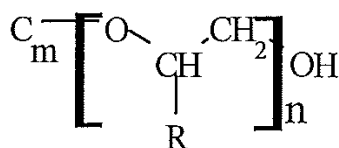
20

Por ejemplo, los di(met)acrilatos de poli(etilenglicol) adecuados para su uso en el presente documento incluyen aquellos con la siguiente estructura:



en la que n es mayor que 3, tal como en el intervalo de 3 a 12, siendo n igual a 9 particularmente preferente. Ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA, (en el que n es 4), PEG 400 DMA (en el que n es 9), PEG 600 DMA (en el que n es 14) y PEG 800 DMA (en el que n es 19), en los que el número (por ejemplo, 400) representa el peso molecular promedio de la porción de glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos de metacrilato, expresados como gramos/mol (es decir, 400 g/mol). Un PEG DMA particularmente preferente es el PEG 400 DMA.

Y en cuanto a los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que se pueden emplear), los adecuados se pueden seleccionar entre aquellos con la siguiente estructura:



en la que C_m puede ser una cadena alquilo o alqueniilo, lineal o ramificada, m es un número entero entre 1 y 30, tal como entre 5 y 20, n es un número entero entre 2 y 30, tal como entre 5 y 15, y R puede ser H o alquilo, tal como alquilo C_{1-6} .

Cuando se emplee, el acelerador englobado en las estructuras anteriores se debe incluir en las composiciones en una cantidad en el intervalo de un 0,01 % a un 10 % en peso, siendo preferente el intervalo de un 0,1 % a un 0,5 % en peso, y siendo particularmente preferente un 0,4 % en peso de la composición total.

Un paquete estabilizador igualmente se encuentra habitualmente en composiciones de cianoacrilato. El paquete estabilizador puede incluir uno o más estabilizantes de radicales libres y estabilizadores aniónicos, cuya identidad y cantidad son bien conocidas por los expertos habituales en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.ºs 5 530 037 y 6 607 632.

Se pueden incluir otros aditivos en las composiciones de cianoacrilato de la invención, tales como determinados materiales ácidos (como el ácido cítrico), aditivos de resistencia a los impactos, tixotrópicos o colorantes, potenciadores de la resistencia a la degradación térmica, y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método de unión de dos sustratos entre sí, incluyendo dicho método aplicar a al menos uno de los sustratos una composición tal como la descrita anteriormente, y acoplar posteriormente los sustratos entre sí durante un tiempo suficiente como para permitir la fijación del adhesivo.

En un aspecto adicional de la invención, se proporcionan productos de reacción de las composiciones así descritas.

En otro aspecto adicional de la invención, se proporciona un método de preparación de las composiciones así descritas. El método incluye proporcionar un componente de cianoacrilato, y combinar con el mismo mediante mezcla un anhídrido hidrogenado y, opcionalmente, un compuesto de benzonitrilo.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos que siguen.

Ejemplos

Todas las muestras se prepararon mezclando conjuntamente los constituyentes señalados durante un periodo de tiempo suficiente a fin de asegurar una homogeneidad sustancial de los constituyentes. Habitualmente, serían suficientes aproximadamente 30 minutos dependiendo, por supuesto, de la cantidad de los constituyentes usados.

Inicialmente, se evaluaron una variedad de derivados de anhídrido maleico en composiciones de cianoacrilato de etilo, los resultados de lo cual se exponen a continuación en la Tabla 1. Todos, excepto el anhídrido 2,3-dimetilmaleico, llevaron a cambios inaceptables de la velocidad de curado (o tiempo de fijación) o de la formación de color en las composiciones.

Tabla 1

Anhídrido añadido	Nivel añadido	Aspecto	Tiempo de fijación (s)		Envejecimiento térmico (N/mm ²)	Envejecimiento acelerado durante 3 días a 82 °C	
			Acero blando (MS)	Papel		Tiempo de fijación (s)	
					500 h a 120 °C sobre GBMS	Acero blando	Papel
-- (<i>Ejemplo Comparativo</i>)	--		< 10	< 10	2,29	10-20	< 10
Anhídrido maleico	0,25 %	Incoloro	> 60	> 60	ne	ne	ne
Anhídrido maleico	0,50 %	Incoloro	> 120	> 60	ne	ne	ne
Anhídrido 2,3-difenil maleico	0,25 %	Amarillo	nd	nd	ne	ne	ne
Anhídrido 2,3-difenil maleico	0,50 %	Amarillo	nd	nd	ne	ne	ne
Anhídrido 2,3-dimetil maleico	0,25 %	Incoloro	< 10	< 10	6,43	10-20	< 10
Anhídrido 2,3-dimetil maleico	0,50 %	Incoloro	10-20	10-20	7,07	10-20	< 10
Anhídrido dicloromaleico	0,25 %	Ligeramente amarillo	ne	ne	ne	ne	ne
Anhídrido dicloromaleico	0,50 %	Amarillo	ne	ne	ne	ne	ne
Anhídrido bromomaleico	0,25 %	Ligeramente amarillo	120-180	30-45	ne	ne	ne
Anhídrido bromomaleico	0,50 %	Amarillo	60-75	10-20	ne	ne	ne

ne = no ensayado

5 A modo de antecedentes, la velocidad de fijación es el tiempo desde que se unen los dos sustratos (siendo cada uno de 2,54 cm (1 pulgada) de anchura y estando alineados con aproximadamente una superposición de 1,27 cm (0,5 pulgadas)) suficiente para mantener un peso de 3 kg.

10 El envejecimiento acelerado a una temperatura de 55 °C durante un periodo de seis semanas de las composiciones de cianoacrilato de etilo [en forma de un producto comercial, LOCTITE 401 (cuya FDS (Ficha de datos de seguridad) indica que tiene un 60-100 % de 2-cianoacrilato de etilo y un 5-10 % de un espesante patentado)] que contenían un 0,5 % en peso de anhídrido 2,3-dimetilmaleico llevó a un amarilleamiento y a una ralentización de los tiempos de fijación, tal como se muestra a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	6 semanas a 55 °C			
	Aspecto	Tiempos de fijación		
		Acero blando	Papel	Aluminio
LOCTITE 401 (<i>Ejemplo Comparativo</i>)	incoloro	15-20 s	10-15 s	10-15 s
LOCTITE 401 + 0,5 % de anhídrido 2,3-dimetilmaleico + 0,5 % de sulfito de etileno	amarillo pajizo	> 5 min	> 5 min	> 2 min
LOCTITE 401 + 0,5 % de anhídrido 2,3-dimetilmaleico + 0,5 % de pentafluorobenzonitrilo	amarillo pajizo	50-60 s	10-20 s	< 10 s

15 Se evaluaron también el anhídrido ftálico y derivados del mismo en composiciones de cianoacrilato de etilo, los resultados de lo cual se exponen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Anhídrido añadido	Nivel añadido	Aspecto	Tiempo de fijación (s)		Envejecimiento térmico (N/mm ²)	Envejecimiento acelerado durante 3 días a 82 °C	
			Acero blando	Papel		500 horas a 120 °C sobre GBMS	Tiempo de fijación (s)
					Acero blando		Papel
Control (<i>Ejemplo Comparativo</i>)	--		< 10	< 10	2,29	10-20	< 10
Anhídrido ftálico	0,50 %	Incoloro	20-30	45-60	ne	ne	ne
Anhídrido hexahidro-4-metilftálico	0,25 %	Incoloro	< 10	< 10	4,2	10-20	< 10
Anhídrido hexahidro-4-metilftálico	0,50 %	Incoloro	< 10	< 10	4,42	10-20	< 10
Anhídrido tetrafluoroftálico	0,25 %	Incoloro	> 300	> 300	ne	Ne	ne
Anhídrido tetrafluoroftálico	0,50 %	Incoloro	> 300	> 300	ne	Ne	ne
Anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico epoxidado	0,25 %	Incoloro	10-20	< 10	6,61	40-50	< 10
Anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico epoxidado	0,50 %	Incoloro	10-20	< 10	6,91	30-40	20-30
Anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico	0,25 %	Incoloro	20-30	< 10	7,47	10-20	< 10
Anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico	0,50 %	Incoloro	30-45	< 10	10,12	10-20	< 10

ne = no ensayado

5 Las dos últimas entradas de la Tabla 3 anterior son un anhídrido aromático hidrogenado - anhídrido tetrahidroftálico - evaluado en una composición de cianoacrilato de etilo a un nivel del 0,25 y el 0,5 por ciento en peso. Los resultados del envejecimiento térmico (aunque en LOCTITE 401) se exponen a continuación en la Tabla 4 y en la FIG. 1.

Tabla 4

Muestra	Envejecimiento térmico
	500 h a 120 °C sobre GBMS (N/mm ²)
LOCTITE 401 (<i>Ejemplo Comparativo</i>)	5,3
LOCTITE 401 + 0,25 % de anhídrido tetrahidroftálico	7,47
LOCTITE 401 + 0,5 % de anhídrido tetrahidroftálico	10,12

10 Se evaluaron una serie de muestras para determinar su tiempo de fijación sobre una variedad de sustratos así como su estabilidad en condiciones de envejecimiento acelerado. Las muestras evaluadas se etiquetaron como Muestras A-D, respectivamente, y sus constituyentes se exponen a continuación en la Tabla 5. Como control se usó LOCTITE 401.

Tabla 5

Componente		Muestra/Cant (% en peso)			
Tipo	Identidad	A	B	C	D
CA	LOCTITE 401	99,0	99,0	99,0	99,0
Aditivos	Anhídrido dimetilmaleico	0,5	0,5	--	--
	Anhídrido tetrahidroftálico	--	--	--	0,5
	Sulfito de etileno	0,5	--	--	--
	Pentafluorobenzonitrilo	--	0,5	0,5	0,5

En la Tabla 6 siguiente se presentan los datos de rendimiento de las muestras A-D, junto con LOCTITE 401. El LOCTITE 401 muestra una resistencia de 0 N/mm² para los datos de envejecimiento térmico presentados en la primera línea (la FIG. 2 muestra estos datos en una representación gráfica) y un valor inferior a 10 segundos en la segunda línea.

5

Tabla 6

Propiedad física	Muestra			
	A	B	C	D
1000 h a 120 °C sobre GBMS (N/mm ²)	1,33	3,66	1,98	4,95
Tiempo de fijación (s), tras 6 semanas a 55 °C	90-120	< 10	< 10	< 10

Se evaluaron una serie de muestras formuladas para determinar su tiempo de fijación sobre una variedad de sustratos así como su vida útil en condiciones de envejecimiento acelerado. Las muestras evaluadas se etiquetaron como Muestras E-H, respectivamente, y sus constituyentes se exponen a continuación en la Tabla 7. Cada una de las muestras contenía un paquete estabilizador igualmente. Como control se usó también LOCTITE 401.

10

Tabla 7

Componente		Muestra/Cant. (% en peso)			
Tipo	Identidad	E	F	G	H
CA	LOCTITE 401	Resto	Resto	Resto	Resto
Resto	3,4,5,6-Anhídrido tetrahidroftálico	0	0,1	0	0,1
	Pentafluorobenzonitrilo	0	0	0,5	0,5

15

En la Tabla 8 siguiente, se presenta el rendimiento de las muestras E-H. El LOCTITE 401 se usó también como control. Los presentes autores aplicaron cada muestra a los sustratos enumerados a continuación en la Tabla 8 y midieron el tiempo de fijación y la resistencia al envejecimiento térmico sobre GBMS.

Tabla 8

Propiedad física		Muestra			
		E	F	G	H
Tiempo de fijación (s)	MS	< 10	< 10	< 10	< 10
	Madera	< 10	< 10	< 10	< 10
	PC	< 10	< 10	< 10	< 10
Envejecimiento térmico (N/mm ²)	500 horas a 120 °C	5,15	7,71	9,91	10,29
	1000 horas a 120 °C	2,51	3,25	8,74	9,2

20

Las composiciones de cianoacrilato convencionales tienen un límite superior de su temperatura de operación de aproximadamente 80 °C. Esto es, por encima de tal temperatura, una composición de cianoacrilato curada muestra con frecuencia un inicio de degradación y, por tanto, una pérdida de su poder adhesivo. La química de aditivos (tal como el anhídrido ftálico) ha permitido aumentar este límite, aunque las composiciones de cianoacrilato con tales aditivos presentan tiempos de fijación mayores, lo cual es una observación no deseable.

25

El anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico mostraba ventajas en cuanto al envejecimiento térmico a una temperatura de 120°C, sin renunciar al mismo tiempo a los tiempos de fijación. Ese anhídrido proporcionaba propiedades benéficas a determinados ensamblajes unidos, tales como uniones formadas entre sustratos de GBMS envejecidos a una temperatura de 120 °C.

30

Y el uso del anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico en combinación con un benzonitrilo, tal como el pentafluorobenzonitrilo, permite la formulación de composiciones estables de cianoacrilato de rápida fijación y sustancialmente incoloras.

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de cianoacrilato, que comprende:
 - 5 (a) un componente de cianoacrilato, y
 - (b) un anhídrido hidrogenado.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un benzonitrilo.
- 10 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el anhídrido hidrogenado es un anhídrido ftálico hidrogenado.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el anhídrido hidrogenado es un anhídrido tetrahidroftálico.
- 15 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el benzonitrilo se selecciona entre el grupo que consiste en 3,5-dinitrobenzonitrilo; 2-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo; pentafluorobenzonitrilo; α,α -2-tetrafluoro-p-tolunitrilo; y tetraclorotereftalonitrilo.
- 20 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de cianoacrilato se selecciona entre materiales con la estructura $H_2C=C(CN)-COOR$ en la que R se selecciona entre grupos alquilo C_{1-15} , alcoxialquilo, cicloalquilo, alqueno, aralquilo, arilo, alilo y haloalquilo.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un componente acelerador seleccionado entre el grupo que consiste en calixareno, oxacalixareno, silacorona, ciclodextrina, éter corona, di(met)acrilato de poli(etilenglicol), un compuesto hídrico etoxilado y combinaciones de los mismos.
- 25 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en aditivos de resistencia a los impactos, agentes tixotrópicos, espesantes, colorantes, potenciadores de la resistencia a la degradación térmica, y combinaciones de los mismos.
- 30 9. Productos de reacción de la composición de acuerdo con la reivindicación 1.
10. Un método de unión de dos sustratos entre sí, que comprende las etapas de:
 - 35 aplicar una composición de cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, a al menos uno de los sustratos y
 - y acoplar los sustratos entre sí durante un tiempo suficiente como para permitir la fijación del adhesivo.
11. Un método de preparación de una composición que contiene cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de: proporcionar un componente de cianoacrilato, y combinar con el mismo mediante mezcla un anhídrido hidrogenado y, opcionalmente, un benzonitrilo.
- 40 12. Uso de una composición de cianoacrilato que comprende un componente de cianoacrilato, y un anhídrido hidrogenado y, opcionalmente, un benzonitrilo para conferir resistencia térmica mejorada a un producto curado de dicha composición de cianoacrilato.
- 45

FIG. 1

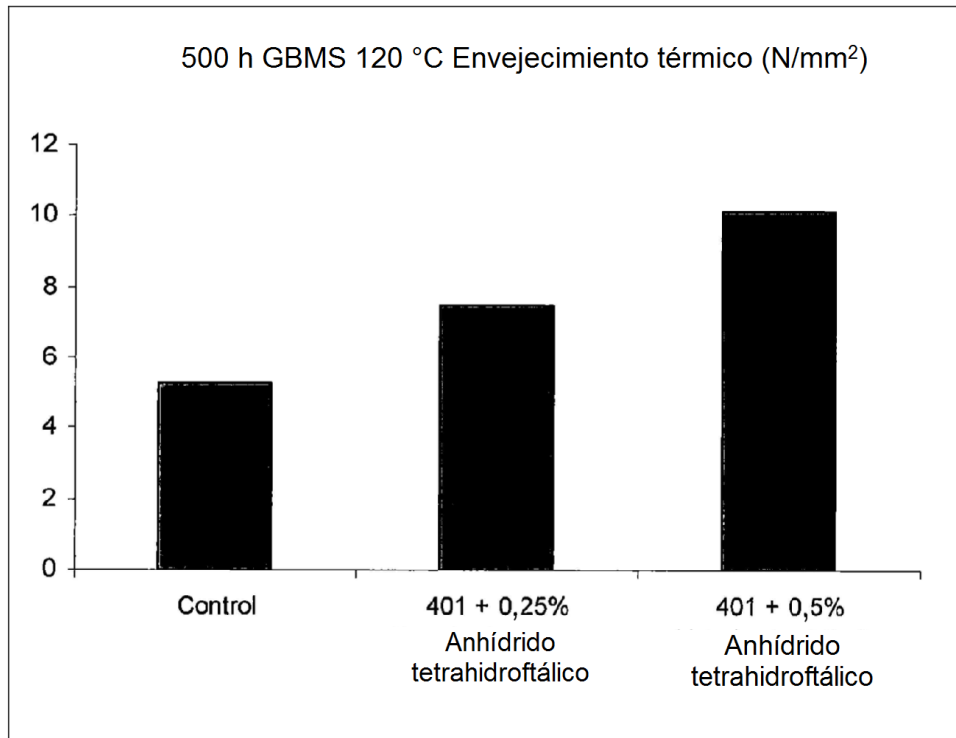


FIG. 2

