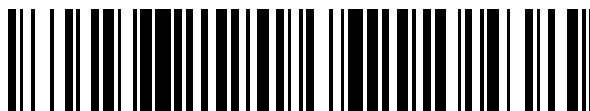


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 706**

51 Int. Cl.:

C09J 133/14 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/3447 (2006.01)
C08K 5/3465 (2006.01)
C08K 5/3477 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2015** **PCT/IB2015/002088**
87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016** **WO16055856**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015** **E 15818025 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 3204461**

54 Título: **Acelerantes de curado para composiciones curables anaeróbicas**

30 Prioridad:

09.10.2014 GB 201417897

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BIRKETT, DAVID, P.;
MULLEN, DAVID y
HAJATPOUR, ORY

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 728 706 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).

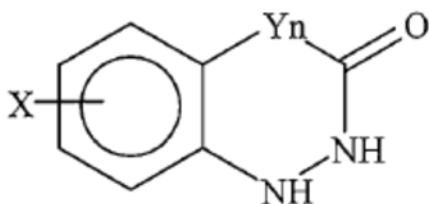
DESCRIPCIÓN

Acelerantes de curado para composiciones curables anaeróbicas

5 Antecedentes

Campo

10 Se proporcionan composiciones curables anaeróbicas, tales como adhesivos y sellantes, en las cuales los componentes de las mismas son compuestos mostrados en la estructura I



I

15 donde X es opcional, pero cuando está presente, X es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, éter de alqueno o alquilenilo, (met)acrilato de alqueno, carbonilo, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo, haloalquilo o un anillo heterocíclico, cicloalifático o aromático fusionado, Y es O, NH o CHR, donde R es H o alquilo de C₁-C₄, y n es 0 o 1.

Breve descripción de la tecnología relacionada

20 Las composiciones adhesivas anaeróbicas son bien conocidas. Véase, por ejemplo, R.D. Rich, "Anaerobic Adhesives" [Adhesivos anaeróbico] en Handbook of Adhesive Technology, 29, 467-79, A. Pizzi and K.L. Mittal, eds., Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1994), y las referencias citadas allí. Sus usos son innumerables y se continúan desarrollando nuevas aplicaciones.

25 Los adhesivos anaeróbicos convencionales ordinariamente incluyen un monómero de éster acrilato polimerizable por radicales libres, conjuntamente con un iniciador peróxido y un componente inhibidor. Con frecuencia, tales composiciones adhesivas anaeróbicas también contienen componentes acelerantes para incrementar la velocidad con la cual se cura la composición.

30 Las composiciones anaeróbicas, inductoras de curado, deseables para inducir y acelerar el curado pueden incluir una o más de sacarina, toluidinas, tales como N,N-dietil-p-toluidina ("DE-p-T") y N,N-dimetil-o-toluidina ("DM-o-T"), y acetil fenilhidrazina ("APH") con ácido maleico. Véanse, por ejemplo, patentes estadounidenses Nos. 3,218,305 (Krieble), 4,180,640 (Melody), 4,287,330 (Rich) y 4,321,349 (Rich).

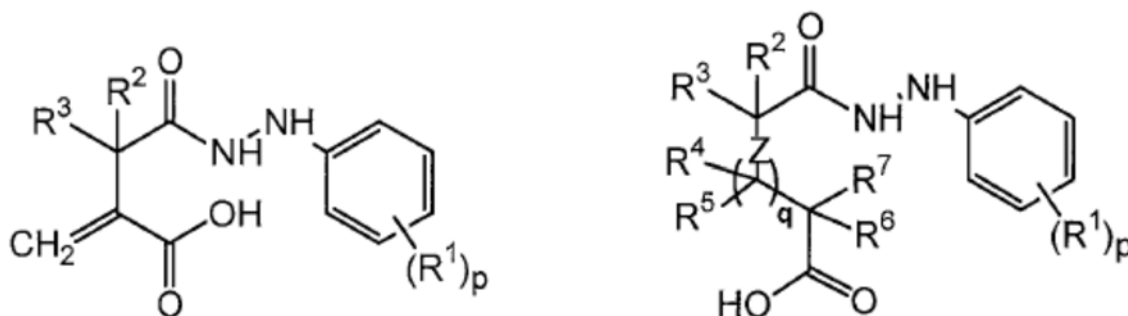
35 En sistemas adhesivos anaeróbicos de curado se usan sacarina y APH como componentes acelerantes de curado estándar. En efecto, muchos de los productos adhesivos anaeróbicos de marca LOCTITE, actualmente disponibles en la Henkel Corporation usan sacarina sola, o tanto sacarina, como también APH. Estos productos químicos han sido escudriñados en algunas partes del mundo y, por lo tanto, se han emprendido esfuerzos para identificar candidatos como reemplazos.

40 Ejemplos de otros agentes de curado para adhesivos anaeróbicos incluyen tiocaprolactama [por ejemplo, la patente estadounidense No. 5,411,988] y tioureas [por ejemplo, la patente estadounidense No. 3,970,505 (Hauser) (tetrametil-tiourea), documentos de patentes alemanas Nos. DE 1 817 989 (alquil-tioureas y N,N'-dicitclohexil-tiourea) y 2 806 701 (etilen-tiourea), y el documento de patente japonesa No. JP 07-308,757 (acilo, alquilo, alquilideno, alqueno y alquil-tioureas)]; algunas de las últimas habían sido usadas comercialmente hasta aproximadamente veinte años atrás.

45 También se han mostrado efectivos los pentalenos de tritiaziaza como agentes de curado para composiciones adhesivas anaeróbicas. La adición de estos materiales adhesivos anaeróbicos en calidad de reemplazo de agentes de curado convencionales (tales como APH) proporciona sorprendentemente velocidades de curado y propiedades físicas al menos comparables para los productos de reacción formados a partir de los mismos. Véase la patente estadounidense No. 6,583,289 (McArdle).

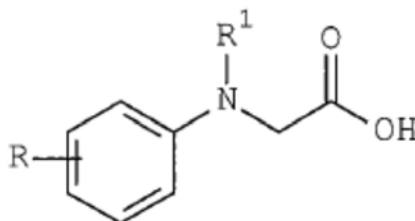
50 La patente estadounidense No. 6,835,762 (Klemarczyk) proporciona una composición anaeróbica curable con base en un componente de (met)acrilato con una composición anaeróbica que induce el curado, sustancialmente libre de acetil-fenilhidrazina y ácido maleico y un compuesto anaeróbico acelerante de curado que tiene el enlace -C(=O)-NH-

NH- y un grupo ácido orgánico sobre la misma molécula, siempre y cuando el compuesto anaeróbico acelerante de curado excluya 1-(2-carboxiacrilóil)-2-fenilhidrazina. El acelerante anaeróbico de curado se encuentra marcado por:



donde R^1 - R^7 se seleccionan, cada uno independientemente, de hidrógeno y C_{1-4} ; Z es un enlace sencillo carbono-carbono o un enlace doble carbono-carbono; q es 0 o 1; y p se encuentra entre 1 y 5, cuyos ejemplos son 3-carboxiacrilóil-fenilhidrazina, metil-3-carboxiacrilóil-fenilhidrazina, 3-carboxipropanoil-fenilhidrazina, y metilen-3-carboxipropanoil-fenilhidrazina.

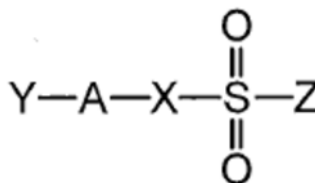
La patente estadounidense No. 6,897,277 (Klemarczyk) proporciona una composición anaeróbica curable con base en un componente de (met)acrilato con una composición anaeróbica que induce el curado, sustancialmente libre de sacarina y un compuesto acelerante anaeróbico de curado dentro de la siguiente estructura



donde R se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenoilo, hidroxialquilo, hidroxialquenoilo, carboxilo, y sulfonato, y

R^1 se selecciona de hidrógeno, alquilo, alquenoilo, hidroxialquilo, hidroxialquenoilo, y alcarilo, un ejemplo del cual es fenilglicina y N-metilfenilglicina.

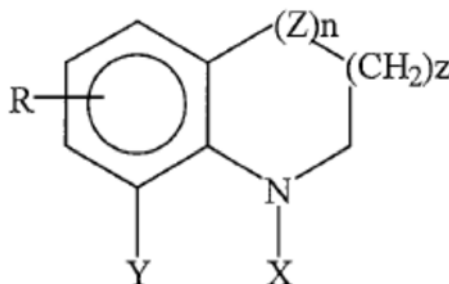
La patente estadounidense No. 6,958,368 (Messana) proporciona una composición curable anaeróbica. Esta composición se basa en un componente de (met)acrilato con una composición anaeróbica que induce el curado, sustancialmente libre de sacarina y dentro de la siguiente estructura



donde Y es un anillo aromático opcionalmente sustituido hasta en cinco posiciones por alquilo de C_{1-6} o alcoxi, o grupos de halógeno; A es C=O, S=O u O=S=O; X es NH, O o S y Z es un anillo aromático sustituido opcionalmente hasta en cinco posiciones por alquilo de C_{1-6} o alcoxi, o grupos halógeno, o Y y Z, tomados juntos, pueden unirse al mismo anillo aromático o sistema de anillo aromático, siempre que cuando X es NH, se excluye sulfimida o-benzoica de la estructura. Ejemplos del compuesto acelerante de anaeróbico de curado abarcado por la estructura anterior incluyen anhídrido de ácido 2-sulfobenzoico cíclico y 3H-1,2-benzoditiol-3-one-1,1-dióxido.

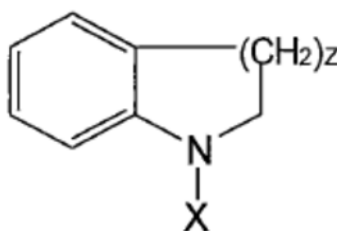
Three Bond Co. Ltd., Tokyo, Japón ha descrito en el pasado, en calidad de componente en un adhesivo anaeróbico y composiciones sellantes, un componente llamado tetrahydroquinolina ("THQ").

Y más recientemente la Henkel Corporation ha demostrado la eficacia de nuevos acelerantes de curado. La primera clase se encuentra dentro de la estructura de abajo



en la cual X es H, alquilo de C₁₋₂₀, alquenilo de C₂₋₂₀, o alcarilo de C₇₋₂₀, cualquiera de los últimos tres pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos o funcionalizados por uno o más grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH, o X e Y tomados juntos forman un anillo carbocíclico que tiene de 5-7 átomos en el anillo; Z es O, S, o NX', donde X' es H, alquilo de C₁₋₂₀, alquenilo de C₂₋₂₀, o alcarilo de C₇₋₂₀, cualquiera de los últimos tres pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos o funcionalizados por uno o más grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH; R es opcional pero cuando se presenta puede estar presente hasta 3 veces en el anillo aromático y cuando se encuentra presente es alquilo de C₁₋₂₀, alquenilo de C₂₋₂₀, o alcarilo de C₇₋₂₀, cualquiera de los últimos tres puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos o funcionalizados por uno o más grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH; y n es 0 y 1 y z es 1-3, siempre que cuando X es H, z no es 2 y es preferiblemente 1. Más específicamente, pueden quedar abarcados por esta los productos de adición basados en THQ o en indolina. (Véase la patente estadounidense No. 8,481,659.)

La segunda clase se encuentra dentro de la estructura de abajo



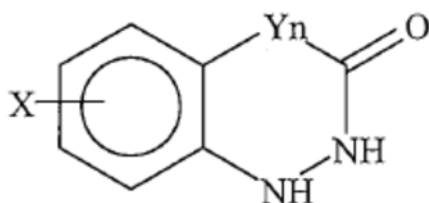
donde X es alquilo de C₁₋₂₀, alquenilo de C₂₋₂₀, o alcarilo de C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede interrumpirse por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados por al menos y preferiblemente al menos dos grupos seleccionados de -OH, -NH₂ o -SH y z es 1-3. (Véase la patente estadounidense No. 8,362,112.)

A pesar del estado de la técnica, existe un deseo continuo de encontrar tecnologías alternativas para acelerantes anaeróbicos de curado para diferenciar productos existentes y proporcionar un suministro seguro en el evento de escasez o cese de suministro de materias primas. Además, puesto que algunas materias primas usadas en las composiciones que inducen curado anaeróbico convencional han caído, en un grado u otro, bajo el escrutinio regulador, serían deseables componentes alternativos de composiciones que induzcan curado anaeróbico. Por consiguiente, sería deseable identificar nuevos materiales que funcionen como componentes de curado en el curado de composiciones curables de modo anaeróbico.

Resumen

Las composiciones anaeróbicas curables, tales como adhesivos y sellantes, se proveen de otra opción de aditivos para satisfacer ese deseo.

Los compuestos útiles en composiciones anaeróbicas curables se definen con referencia a la estructura I:

I

donde X es opcional, pero cuando está presente X es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, éter de alqueno o alqueno, (met)acrilato de alqueno, carbonilo, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo, haloalquilo o un anillo aromático, cicloalifático o heterocíclico fusionado, Y es O, NH o CHR, donde R es H o alquilo de C₁-C₄, y n es 0 o 1.

También se proporcionan procedimientos para preparar y usar composiciones curables de modo anaeróbico, preparadas con los acelerantes de curado dentro de la estructura I, así como también los productos de reacción de las composiciones curables de modo anaeróbico.

Además, también se proporcionan compuestos con estructura I.

Breve descripción de la figura

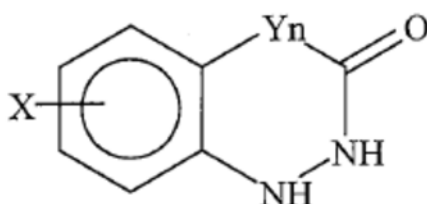
La FIG. 1 representa un gráfico de resistencia a ruptura vs. tiempo de curado de las composiciones anaeróbicas adhesivas, algunas de las cuales usan los acelerantes de curado de la invención y otras usan los convencionales, sobre tuercas y tornillos de óxido negro M10.

Descripción detallada

Como se ha señalado anteriormente, se proporcionan acelerantes de curado para las composiciones curables anaeróbicas, tales como adhesivos y sellantes, y los cuales se definen con referencia al compuesto mostrado en la estructura I.

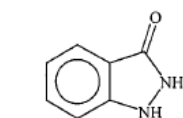
La adición de tales compuestos como acelerantes de curado a composiciones curables anaeróbicas en calidad de reemplazo de alguna o de toda la cantidad de acelerantes de curado anaeróbico convencionales (tales como las toluidinas, DE-p-T y DM-o-T, y/o APH) e indolina, sorprendentemente desarrolla propiedades adhesivas superiores, mientras son comparables con aquellas observadas en las composiciones curables anaeróbicas convencionales.

Se proporcionan acelerantes de curado para composiciones curables anaeróbicas, tales como adhesivos y sellantes y las cuales se definen con referencia al compuesto mostrado en la estructura I

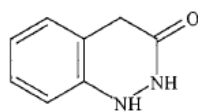
I

donde X es opcional, pero cuando está presente, X es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, éter de alqueno o alqueno, (met)acrilato de alqueno, carbonilo, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo, haloalquilo o un anillo aromático, cicloalifático o heterocíclico fusionado, Y es O, NH o CHR, donde R es H o alquilo de C₁-C₄, y n es 0 o 1.

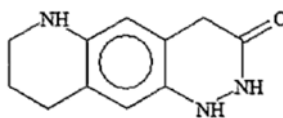
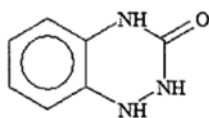
Ejemplos específicos de compuestos dentro de la estructura I son:



3-indazolinona



dihidro-3-cinolinona



- 5 Pueden prepararse compuestos dentro de la estructura I usando el esquema sintético expuesto por G. Winters et al., "New Heterocyclic Compounds Derived from 1,4-Dihydro-3(2H)-Cinnolinone. Cyclic Hydrazides. I", J. Hetero. Chem., 11, 6, 997-1000 (1979).

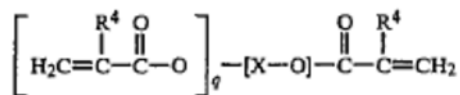
- 10 Las composiciones curables anaeróbicas se basan en un componente (met)acrilato conjuntamente con una composición que induce curado anaeróbico. En la presente invención, la composición que induce curado anaeróbico tiene niveles al menos reducidos de APH o toluidinas (tales como aproximadamente 50% o menos en peso de aquel que se usa en composiciones curables anaeróbicas convencionales, por ejemplo, menos de aproximadamente 10% en peso, tal como menos de aproximadamente 5% en peso y, de manera deseable, menos de aproximadamente 1% en peso) o está libre de APH o toluidinas totalmente. El acelerante de curado según la invención está en lugar de algunas o de todas las toluidinas o APH, es decir compuestos abarcados por la estructura I.

- 20 Los monómeros de (met)acrilato adecuados para usar como el componente (met)acrilato en la presente invención pueden seleccionarse de una amplia variedad de materiales, tales como aquellos representados por $H_2C=CGCO_2R^{10}$, donde G puede ser hidrógeno, halógeno o grupos alquilo que tienen 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y R^{10} puede seleccionarse de grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquilarilo, alcarilo o arilo que tienen 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente sustituido o interrumpido, 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.

- 25 Monómeros adicionales de (met)acrilato adecuados para usar aquí monómeros de (met)acrilato polifuncionales, por ejemplo, (met)acrilatos di- o tri-funcionales 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 tetraetilendiglicol, 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.

- 35 Otros monómeros más de (met)acrilato que pueden usarse en este caso incluyen fracciones de (met)acrilato de silicona ("SiMA"), tales como aquellos enseñados y reivindicados en la patente estadounidense No. 5,605,999 (Chu).

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



- 40 donde R^4 es un radical seleccionado de hidrógeno, halógeno o alquilo con 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; q es un número entero igual a al menos 1, y preferiblemente igual a 1 a aproximadamente 4; y X es un radical orgánico que contiene al menos dos átomos de carbono y tiene una capacidad de mirarse total de q más 1. Con respecto al límite superior para la cantidad de átomos de carbono en X, existen monómeros que pueden tratarse a esencialmente cualquier valor. Como materia práctica, no obstante, un límite superior general se encuentra alrededor de 50 átomos de carbono, tal como de manera deseable 30 y de manera deseable alrededor de 20.

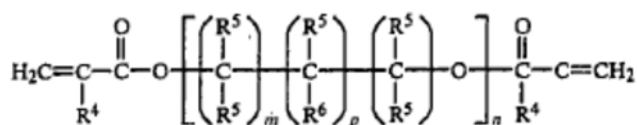
- 50 Por ejemplo, X puede ser un radical orgánico de la fórmula:



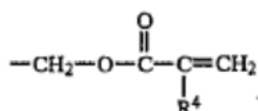
donde cada uno de Y^1 e Y^2 es un radical orgánico, tal como un grupo de hidrocarburo que contiene al menos 2 átomos de carbono y de manera deseable de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y Z es un radical orgánico, preferiblemente un grupo de hidrocarburo que contiene al menos 1 átomo de carbono y preferiblemente de 2 a alrededor de 10 átomos de carbono.

Otras clases de monómeros útiles son los productos de reacción de di- o tri-alkilolaminas (por ejemplo, etanolaminas o propanolaminas) con ácidos acrílicos, tales como aquellos divulgados en la patente francesa No. 1,581,361.

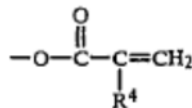
También pueden usarse oligómeros con funcionalidad de (met)acrilato. Ejemplos de oligómeros funcionalizados con (met)acrilato que son útiles incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula general:



donde R^5 representa un radical seleccionado de hidrógeno, alquilo inferior de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, hidroxialquilo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, o



donde R^4 es un radical seleccionado de hidrógeno, halógeno, o alquilo inferior de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono; R^6 es un radical seleccionado de hidrógeno, hidroxilo, o

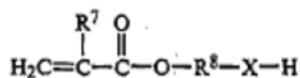


m es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 15 o más y de manera deseable de 1 a alrededor de 8; n es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, 1 a alrededor de 40 o más, y de manera deseable entre alrededor de 2 y alrededor de 10; y p es 0 o 1.

Ejemplos típicos de oligómeros de acrilatos que corresponden a la fórmula general anterior incluyen dimetacrilato de di-, tri- y tetraetileneglicol; dimetacrilato de di(pentametilenglicol); diacrilato de tetraetileneglicol; di(cloroacrilato) de tetraetileneglicol; diacrilato de diglicerol; tetrametacrilato de diglicerol; dimetacrilato de butilenglicol; diacrilato de neopentilglicol; y triacrilato de trimetilolpropano.

Mientras que pueden ser deseables los ésteres de di- y otros poliacrilatos y, particularmente, los ésteres de poliacrilato descritos en los párrafos anteriores, también pueden usarse ésteres de acrilato monofuncional (ésteres que contienen un grupo acrilato). Cuando se trata con ésteres de acrilato monofuncional es altamente preferible usar un éster que tenga una fracción alcohólica relativamente polar. Tales materiales son menos volátiles que los ésteres alquílicos de bajo peso molecular y, más importante, el grupo polar tiende a proporcionar atracción intermolecular durante y después del curado produciendo de esta manera propiedades de curado más deseables, así como también un sellante o adhesivo más durable. De la manera más preferible, el grupo polar se selecciona de 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.

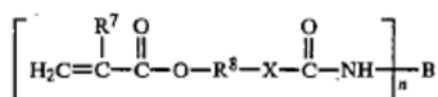
Otra clase útil de materiales es el producto de reacción de materiales con función de (met)acrilato, que contienen hidroxilo o amino y poliisocianatos en proporciones adecuadas como para convertir todos los grupos isocianato en grupos uretano o ureido, respectivamente. Los ésteres de (met)acrilato con uretano o urea pueden contener grupos funcionales hidroxilo o amino en la porción de nonacrilato de los mismos. Los ésteres de (met)acrilato adecuados para usar tienen la fórmula



donde X se selecciona de --O--y



donde R⁹ se selecciona de hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 7 átomos de carbono; R⁷ se selecciona de hidrógeno, halógeno (tal como cloro) o alquilo (tal como radicales metilo y etilo); y R⁸ es un radical orgánico divalente seleccionado de alquileo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y naftileno. Estos grupos, después de una reacción apropiada con un poliisocianato, producen un monómero de la siguiente fórmula general:



donde n es un número entero de 2 a alrededor de 6; B es un radical orgánico polivalente seleccionado de alquilo, alquienilo, cicloalquilo, cicloalquienilo, arilo, alcarilo, alquilarilo y radicales heterocíclicos, tanto sustituidos, como no sustituidos, en y combinaciones de los mismos;

y R⁷, R⁸ y X tienen los significados indicados antes.

Dependiendo de la naturaleza de B, estos ésteres de (met)acrilato con enlaces de urea o uretane pueden tener pesos moleculares que los colocan en la clase de oligómeros (tales como alrededor de 1000 hasta alrededor de 5000) o en la clase de polímeros (tales como alrededor de más de 5000).

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

El componente de (met)acrilato puede comprender desde alrededor de 10 hasta alrededor de 90 por ciento en peso de la composición, tal como alrededor de 60 hasta alrededor de 90 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición.

Componentes adicionales han sido incluidos en el pasado en las composiciones tradicionales anaeróbicas adhesivas y/o sellantes para alterar las propiedades físicas de la formulación o de los productos de reacción de la misma. Por ejemplo, pueden incluirse uno o más de los co-reactivos que confieren resistencia térmica (tales como componentes de maleimida), componentes diluyentes reactivos en condiciones de temperatura elevada, mono- o poli-hidroxicarbonos, plastificantes poliméricos, espesantes, plastificantes no reactivos, materiales de relleno, agentes de endurecimiento (tales como elastómeros y cauchos) y quelantes (véase la patente estadounidense No. 6,391, 993) para modificar la propiedad física y/o el perfil de curado de la formulación y/o la resistencia o resistencia a la temperatura del adhesivo curado.

Cuando se usan, el co-reactante, diluyente reactivo, plastificante, mono- o poli-hidroxicarbonos, material de relleno y/o agente de endurecimiento pueden estar presentes en una cantidad dentro del intervalo de alrededor de 1 por ciento a alrededor de 30 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición.

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

Una cantidad de iniciadores bien conocidos de polimerización por radicales libres se incorpora a las composiciones anaeróbicas curables incluyendo, sin límite, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno ("CHP"), hidroperóxido de para-mentano, hidroperóxido de t-butilo ("TBH") y perbenzoato de t-butilo. Otros peróxidos incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de dibenzoilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de diacetil, butil 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 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-butil-peroxihex-3-ina, 4-metil-2,2-di-t-butilperoxipentano, hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de 1,2,3,4-tetrametilbutilo y combinaciones de los mismos.

Tales peróxidos se emplean normalmente en la presente invención en el intervalo de alrededor de 0.1 a alrededor de 10 por ciento en peso con base en el peso total de la composición, y es deseable alrededor de 1 a alrededor de 5 por ciento en peso.

5 Tal como se ha señalado, los acelerantes convencionales de polimerización por radicales libres también pueden usarse conjuntamente con los acelerantes de curado han aeróbicos de la invención, aunque en cantidades menores que las usadas en el pasado. Tales acelerantes son normalmente de la variedad hidrazina (por ejemplo, APH), tal como se divulga en la patente estadounidense Nos. 4,287,350 (Rich) y 4,321,349 (Rich). Ordinariamente se adiciona ácido maleico a las composiciones anaeróbicas que inducen curado, que contienen APH.

10 También pueden usarse co-acelerantes de la polimerización por radicales libres y los principales entre ellos son sulfimidas aromáticas tales como sulfimida benzoica (también conocido como sacarina) (véase la patente estadounidense No. 3,218,305).

15 También pueden emplearse estabilizantes e inhibidores (tales como fenoles que incluyen hidroquinona y cetonas que incluyen quinolonas) para controlar y prevenir descomposición y polimerización prematuras por peróxido de la composición de la presente invención, así como también agentes quelantes [tal como la sal tetrasódica de ácido etilendiamina tetraacético ("EDTA")] para atrapar cantidades vestigiales de contaminantes metálicos de la misma. Cuando se usan, los agentes quelantes pueden estar presentes ordinariamente en las composiciones en una cantidad de alrededor de 0.001 por ciento en peso a alrededor de 0.1 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición.

Los acelerantes de curado según la invención pueden usarse en cantidades de alrededor de 0.1 a alrededor de 5 por ciento en peso, tal como alrededor 1 a alrededor de 2 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición.

25 Cuando se usa en combinación con acelerantes convencionales (aunque a niveles más bajos que tales acelerantes convencionales), los acelerantes de la invención deben usarse en cantidades de alrededor de 0.01 a alrededor de 5 por ciento en peso, tal como alrededor de 0.02 a alrededor de 2 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición.

30 Las composiciones de la presente invención pueden prepararse usando procedimientos convencionales que son bien conocidos por aquellas personas expertas en la materia. Por ejemplo, los componentes de las composiciones anaeróbicas adhesivas y sellantes de la invención pueden mezclarse conjuntamente en cualquier orden conveniente, consistente con los roles y funciones que los componentes han de desempeñar en las composiciones. Pueden emplearse técnicas de mezclado convencional que usan aparatos conocidos.

35 Las composiciones de esta invención pueden aplicarse a una variedad de sustratos para desempeñarse con los beneficios y ventajas deseados, descritos en el presente documento. Por ejemplo, los sustratos apropiados pueden construirse de acero, bronce, cobre, aluminio, zinc y otros metales y aleaciones, cerámicas y plásticos termo estables. A una superficie del sustrato elegido puede aplicarse una imprimación para composiciones anaeróbicas curables para mejorar la velocidad de curado. O los acelerantes anaeróbicos de curado según la invención pueden aplicarse a la superficie de un sustrato en forma de imprimación. Véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 5,811,473 (Ramos).

45 Además, un procedimiento para preparar una composición anaeróbica curable incluye una etapa de mezclar conjuntamente un componente de (met)acrilato y la composición anaeróbica que inducen curado que comprende la combinación de peróxido y del compuesto mostrado en la estructura I.

Un procedimiento para preparar un producto de reacción a partir de la composición anaeróbica curable de la presente invención incluye las etapas de aplicar la composición a una superficie del sustrato deseado y exponer la composición a ambiente anaeróbico durante un tiempo suficiente para curar la composición.

50 Esta invención también proporciona un procedimiento de uso de los compuestos de la estructura I como acelerante de curado para composición anaeróbica curable. Ese procedimiento incluye proporcionar una composición anaeróbica curable que comprende un componente de (met)acrilato y una composición anaeróbica que induce curado; proporcionar compuestos de estructura I a la composición anaeróbica curable; y exponer la composición anaeróbica curable y el acelerante de curado a condiciones favorables para curar la composición.

60 Y la presente invención proporciona un procedimiento de uso de un compuesto de estructura I, el cual incluye (I) mezclar el compuesto de estructura I en una composición anaeróbica curable o (II) aplicar sobre una superficie de un sustrato el compuesto de estructura I y aplicar encima de este una composición anaeróbica curable. Por supuesto, la presente invención también proporciona un enlace formado entre sustratos acoplados con la composición de la invención.

65 En vista de la descripción anterior de la presente invención, es claro que se proporciona una gama amplia de oportunidades prácticas. Los siguientes ejemplos son para propósitos ilustrativos solamente y no deben interpretarse como respectivos de las enseñanzas del presente documento de ninguna manera.

Ejemplos

Preparación de composiciones anaeróbicas curables

- 5 Los siguientes componentes listados en la tabla continuación por un usados para hacer composiciones anaeróbicas curables para evaluación:

Componentes	% en peso
Dimetacrilato de polietilenglicol	50
Dimetacrilato de trietilenglicol	13.5
Metacrilato de uretano*	31.5
Solución al 3.5 % de Na ₄ EDTA	2
Compuesto I	0.25
Sacarina	1
CHP	1
Solución al 5 % de naftoquinona	0.4
Total	100
* producto de reacción de 1 mol de MDI más 2 moles de metacrilato de hidroxipropilo.	

- 10 Quince especímenes de tuercas y tornillos de las tuercas y tornillos de óxido negro M10 fueron montados para cada formulación ensayada. Los especímenes fueron mantenidos a temperatura ambiente durante 1 hora y 24 horas después de montarse en los ensayos de adhesión por ruptura. Las resistencias a ruptura (medidas en Nm) fueron registradas luego después de 1 hora y 24 horas a temperatura ambiente (25 °C).

- 15 La ruptura (medida como par de torsión) es el par de torsión inicial requerido para reducir o eliminar la carga axial en un montaje sentado. El par de torsión de prevalencia, después de la ruptura inicial del enlace, se mide en cualquier punto durante la rotación de 360° de la tuerca. El par de torsión de prevalencia se determina normalmente a rotación de 180 °C de la tuerca.

- 20 La resistencia de par de torsión fueron medidas usando un analizador de par de torsión automático calibrado. Los datos para las evaluaciones se exponen a continuación en la tabla y en la figura 1.

Los datos de resistencia adhesiva para indazolinona y 1,4-dihidro-3-cinolinona, y APH y nada en calidad de controles para activación en la formulación se capturan en la tabla continuación se muestran como diagrama de barras en la figura 1.

- 25 En la tabla continuación se muestra la resistencia a ruptura (medida en Nm después de el intervalo de tiempo señalado) con los diversos acelerantes.

Activador	1 hora	24 horas
Ninguno	0	12
Acetilfenilhidrazina	9	12
Indazolinona	0	21
1,4-dihidro-3-cinolinona	15	13

- 30 Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la figura 1.

- 35 Los resultados indican que las formulaciones según esta invención exhibieron resistencia a ruptura aceptable a temperatura ambiente. El olor más bajo exhibido por las formulaciones de la invención, acoplado con la reducida toxicidad esperada de los componentes, puede conducir a requisitos regulatorios menos rigurosos y, como resultado, pueden demostrar ser útiles en algunas aplicaciones y ambientes comerciales; y es otro beneficio de estos compuestos como acelerantes de curado en composiciones anaeróbicas curables.

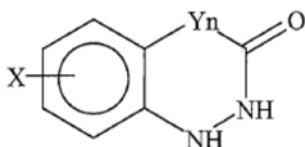
REIVINDICACIONES

1. Una composición anaeróbica curable que comprende

(a) un componente de (met)acrilato;

(b) una composición anaeróbica que induce curado; y

(c) un compuesto mostrado en la estructura I



I

donde X es opcional, pero cuando está presente, X es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, éter de alqueno o alqueno, (met)acrilato de alqueno, carbonilo, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo, haloalquilo o un anillo aromático, cicloalifático o heterocíclico fusionado, Y es O, NH o CHR, donde R es H o alquilo de C₁₋₄, y n es 0 o 1.

2. La composición según la reivindicación 1, donde la composición anaeróbica que induce curado comprende un hidroperóxido seleccionado del grupo que consiste de hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de para-mentano, hidroperóxido de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de dibenzoilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de diacetilo, butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 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-butil-peroxihex-3-ina, 4-metil-2,2-di-t-butilperoxipentano, hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de 1,2,3,4-tetrametilbutilo y combinaciones de los mismos.

3. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un co-acelerante.

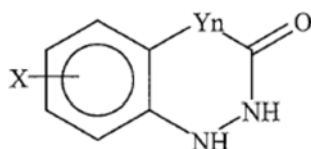
4. La composición según la reivindicación 3, en la cual el co-acelerante se selecciona del grupo que consiste en aminas, óxidos de amina, sulfimidas, metales y fuentes de los mismos, ácidos y mezclas de los mismos.

5. La composición según la reivindicación 3, en la cual el co-acelerante se selecciona del grupo que consiste en triazinas, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetilanilina, ciclohexilamina, trietilamina, butilamina, sacarina, N,N-dietil-p-toluidina, N,N-dimetil-o-toluidina, y acetil fenilhidrazina con ácido maleico, y mezclas de los mismos.

6. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un estabilizante.

7. La composición según la reivindicación 6, en la cual el estabilizante se selecciona del grupo que consiste en benzoquinona, naftoquinona, antraquinona, hidroquinona, metoxihidroquinona, hidroxitolueno butilado butilato, ácido etilendiamina tetraacético o una sal del mismo, y mezclas de los mismos.

8. Un procedimiento de uso en composiciones anaeróbicas curables de un compuesto mostrado en la estructura I:

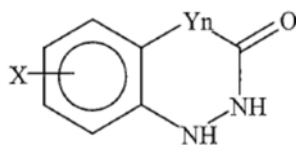


I

donde X es opcional, pero cuando está presente, X es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, éter de alqueno o alqueno, (met)acrilato de alqueno, carbonilo, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo, haloalquilo o un anillo heterocíclico fusionado, Y es O, NH o CH₂, y n es 0 o 1, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una composición anaeróbica curable que comprende un componente de (met)acrilato y una composición anaeróbica que induce curado;

(b) proporcionar un compuesto mostrado en la estructura I:

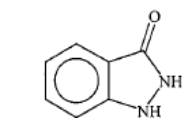


I

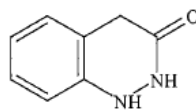
donde X es opcional, pero cuando está presente, X es halógeno, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, alcoxi, amino, éter de alquileo o alquilenilo, (met)acrilato de alquileo, carbonilo, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo, haloalquilo o un anillo aromático, cicloalifático o heterocíclico fusionado, Y es O, NH o CHR, donde R es H o alquilo de C₁₋₄, y n es 0 o 1; y

(c) exponer la composición anaeróbica curable y el acelerante de curado a condiciones favorables para curar la composición.

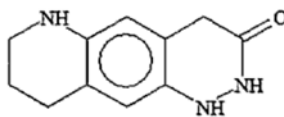
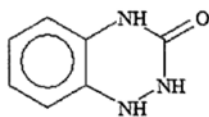
9. La composición de la reivindicación 1, donde el compuesto mostrado en la estructura I se selecciona de



3-indazolinona



dihidro-3-cinolinona



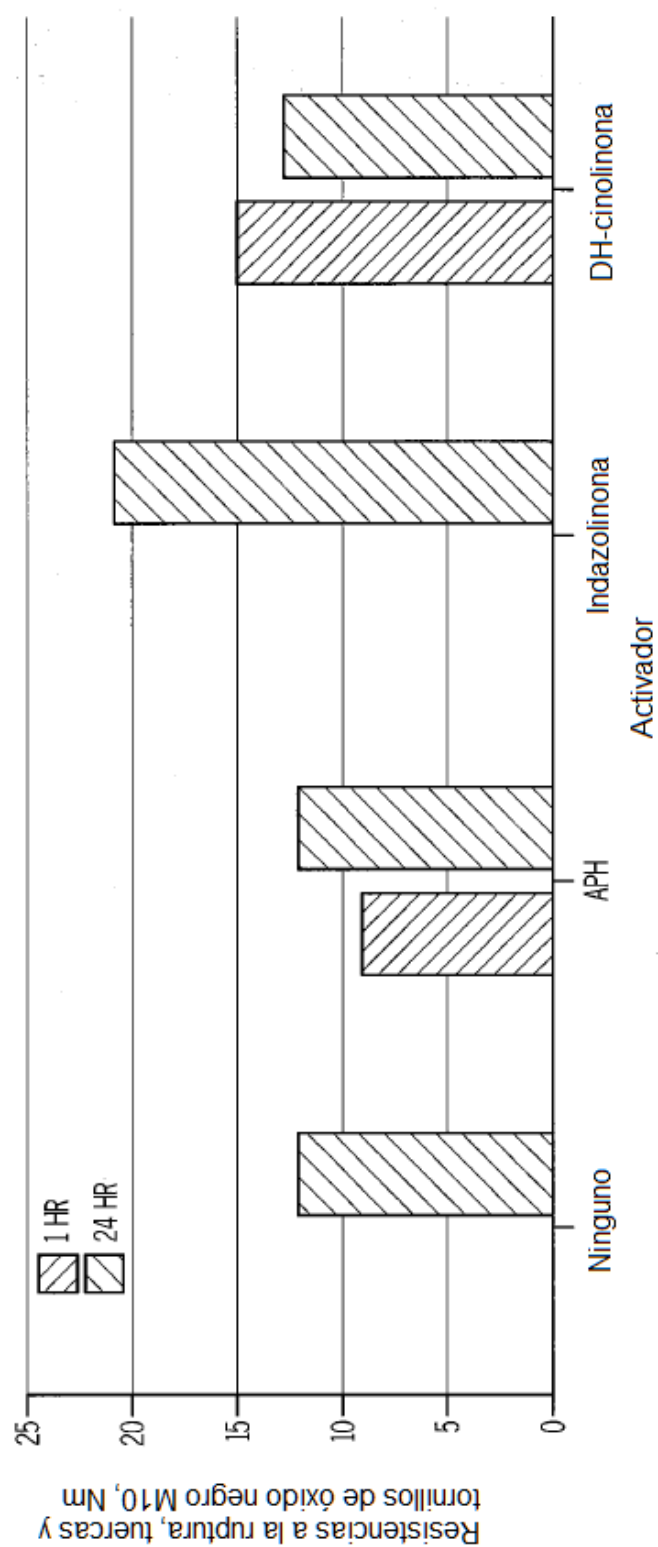


FIG.1