

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 550**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2016 PCT/EP2016/057374**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16184598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2016 E 16713491 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3294823**

54 Título: **Composiciones curables por vía anaerobia**

30 Prioridad:

15.05.2015 GB 201508409

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

01.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BIRKETT, DAVID y
MULLEN, DAVID**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 550 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 curables por vía anaerobia

5 Campo de la invención

La presente invención, tal como se define en las reivindicaciones, se refiere a composiciones curables por vía anaerobia, a métodos de unión que usan composiciones curables por vía anaerobia, a ensamblajes unidos usando composiciones curables por vía anaerobia y a productos curados de composiciones curables por vía anaerobia.

10

Antecedentes de la invención

Las composiciones curables por vía anaerobia son por lo general 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 el mismo. Sus usos son numerosos y continúan desarrollándose nuevas aplicaciones.

15

Los sistemas adhesivos anaerobios son aquellos que son estables en presencia de oxígeno, pero que se polimerizan en ausencia de oxígeno. La polimerización se inicia por la presencia de radicales libres, generados frecuentemente por compuestos peróxido.

20

A menudo los sistemas adhesivos anaerobios comprenden monómeros de resina terminados con un éster acrilato polimerizable tales como ésteres metacrilato, etilacrilato y cloroacrilato [por ejemplo, dimetacrilato de polietilenglicol y uretano-acrilatos (por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 3 425 988 (Gorman)] derivados de acuerdo con la química del uretano conocida. Otros ingredientes presentes normalmente en composiciones adhesivas curables por vía anaerobia incluyen iniciadores, tales como hidroperóxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de *tert*-butilo y similares, aceleradores para aumentar la velocidad a la que se cura la composición y estabilizadores tales como la quinona o la hidroquinona, que se incluyen para ayudar a prevenir una polimerización prematura del adhesivo debida a la descomposición de los compuestos peróxido. El documento US4380613 divulga composiciones que se pueden curar en condiciones anaerobias, comprendiendo la composición curable por vía anaerobia: un componente de (met)acrilato; un componente inductor del curado; y al menos un estabilizador tal como el EDTA.

25

30

Las composiciones inductoras del curado preferentes para inducir y acelerar el curado anaerobio pueden incluir uno o más de: sacarina, toluidinas, tales como la N,N-dietil-*p*-toluidina ("DE-p-T") y la N,N-dimetil-*o*-toluidina ("DM-o-T"), y la acetilfenilhidrazina ("APH") con ácido maleico. Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos con n.ºs 3 218 305 (Kriebel), 4 180 640 (Melody), 4 287 330 (Rich) y 4 321 349 (Rich).

35

La sacarina y la APH se usan como componentes aceleradores del curado convencionales en sistemas adhesivos de curado anaerobio. De hecho, muchos de los productos adhesivos anaerobios de la marca LOCTITE® disponibles en Henkel Corporation usan o bien sacarina sola o bien sacarina y APH.

40

Las composiciones adhesivas curables por vía anaerobia normalmente incluyen también quelantes, tales como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que se emplean para secuestrar iones metálicos.

45

A pesar del estado de la técnica, sería deseable proporcionar composiciones adhesivas curables por vía anaerobia alternativas.

Sumario de la invención

50

En un aspecto, la presente invención, tal como se define en las reivindicaciones, proporciona una composición curable por vía anaerobia que comprende:

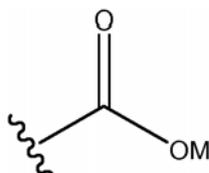
- (a) un componente de (met)acrilato;
- (b) una composición inductora del curado;
- (c) al menos un estabilizador.

55

El estabilizador comprende: al menos una cadena alifática C₆-C₅₀, derivada de un ácido graso, comprendiendo adicionalmente dicho estabilizador al menos 2 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

60

En el presente documento, un grupo carboxilo se define como un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato o un grupo, por ejemplo, de fórmula:



en la que M es H, Li, Na, K, Rb o Cs.

- 5 Ventajosamente, el uso del componente (c) obvia la necesidad de incluir EDTA. Las composiciones de la invención son, por tanto, más ecológicas. De hecho, el componente (c) es fácilmente biodegradable.

Los estabilizadores de la invención son fácilmente biodegradables. Convenientemente, los estabilizadores de la invención tienen al menos un 60 % de su contenido de carbono consumido en un periodo de 4 semanas cuando se determina su biodegradabilidad de acuerdo con la prueba de Sturm modificada (OECD 301B).

La al menos una cadena alifática puede ser una cadena alifática C₆-C₅₀, por ejemplo, una cadena de alquilo C₆-C₅₀ o una cadena alquenoilo C₆-C₅₀ o una cadena alquinoilo C₆-C₅₀.

- 15 En una realización, la al menos una cadena alifática C₆-C₅₀ es una cadena de alquilo C₇-C₂₂, por ejemplo, una cadena de alquilo C₇-C₁₂, una cadena de alquilo C₁₀-C₁₄, una cadena de alquilo C₁₂-C₁₆, una cadena de alquilo C₁₄-C₁₈ o una cadena de alquilo C₁₆-C₂₀.

La al menos una cadena alifática C₆-C₅₀ se puede seleccionar entre el grupo de: una cadena de alquilo C₈, una cadena de alquilo C₁₀, una cadena de alquilo C₁₂, una cadena de alquilo C₁₄, una cadena de alquilo C₁₆, una cadena de alquilo C₁₈, una cadena de alquilo C₂₀ o una cadena de alquilo C₂₂.

La al menos una cadena alifática puede tener al menos un átomo de carbono sustituido con un grupo oxo.

- 25 La al menos una cadena alifática C₆-C₅₀ puede proceder de un aceite vegetal o una grasa animal.

En una realización, el estabilizador tiene solamente 2 átomos de nitrógeno.

En una realización, el estabilizador tiene 3 o más átomos de nitrógeno.

30 En otras realizaciones, el estabilizador tiene más de 2 átomos de nitrógeno, por ejemplo en algunas realizaciones el estabilizador tiene hasta 10 átomos de nitrógeno. Convenientemente, el estabilizador tendrá de 3 a 8 átomos de nitrógeno. El tener más de 2 átomos de nitrógeno proporciona más sitios de quelación potenciales dentro de la molécula del estabilizador.

35 Al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido covalentemente a una cadena alifática derivada de un ácido graso, por ejemplo, al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido covalentemente a una cadena de alquilo derivada de un ácido graso, por ejemplo mediante un enlace amida. Los enlaces amida se pueden formar fácilmente mediante métodos establecidos, por tanto, los estabilizadores de la invención se pueden sintetizar de una manera conveniente y eficaz.

40 Convenientemente, al menos un átomo de nitrógeno está unido mediante un enlace amida a al menos una cadena alifática. El enlace amida es suficientemente fuerte y asegura que el estabilizador permanezca intacto a temperatura elevada.

45 Dicho al menos un átomo de nitrógeno puede ser parte de un grupo de amina primaria, amina secundaria o amina terciaria. Preferentemente, al menos uno de los átomos de nitrógeno es parte de un grupo de amina terciaria.

50 El estabilizador puede tener solamente 4 grupos carboxilo. En otras realizaciones, el estabilizador puede tener de 4 a 12 grupos carboxilo. Por ejemplo, el estabilizador puede tener de 4 a 6 grupos carboxilo, o de 4 a 8 grupos carboxilo, o de 4 a 10 grupos carboxilo, o de 4 a 5 grupos carboxilo, o de 4 a 7 grupos carboxilo, o de 4 a 9 grupos carboxilo, o de 4 a 11 grupos carboxilo. Así pues, el estabilizador posee al menos un sitio de quelación de metales y puede contener ventajosamente más de un sitio de quelación.

55 Cada uno de los grupos carboxilo pueden ser grupos ácido carboxílico o sales carboxilato, por ejemplo sales carboxilato que tienen un contraion de metal alcalino. Cada uno de los grupos carboxilo pueden ser sales carboxilato que tienen un contraion de sodio o potasio. Convenientemente, al menos un grupo carboxilo será un grupo ácido carboxílico y al menos un grupo carboxilo será un grupo carboxilato de sodio. Ventajosamente, los estabilizadores que tienen contraiones de sodio o potasio tienen una mayor solubilidad en agua en comparación con otros contraiones de metal, tal como de magnesio o calcio.

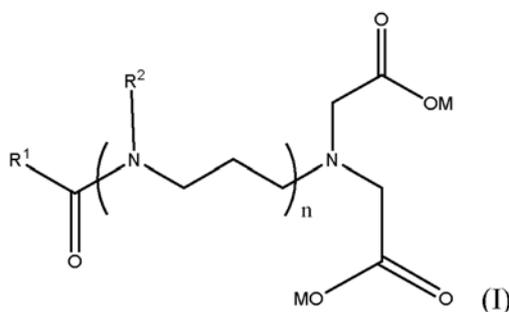
60

En algunas realizaciones, el estabilizador comprende al menos un grupo glicinato. La combinación de átomos de nitrógeno con grupos glicinato genera sitios de quelación en los que los átomos de nitrógeno y los oxígenos del carboxilato pueden adoptar disposiciones adecuadas para coordinar metales, por ejemplo, para formar un sitio de quelación octohédrico.

El estabilizador puede comprender una cadena alifática C₆-C₅₀ que comprende al menos un enlace carbono-carbono insaturado. Así, el aceite o la grasa de los que puede proceder la cadena alifática no están particularmente limitados y no es necesario que procedan únicamente de fuentes saturadas o insaturadas, aunque opcionalmente esto puede ser así.

Se entenderá que se puede usar cualquier combinación de estabilizadores de la presente invención.

En una realización, el estabilizador comprende un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



en la que R¹ es una cadena alifática C₆-C₅₀, R² es H o -CH₂C(O)OM, n es de 2 a 10,

cada M, que puede ser el mismo o diferente, se selecciona independientemente entre H, Li, Na, K, Rb o Cs, y comprendiendo el compuesto de fórmula (I) al menos 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

R¹ puede ser una cadena de alquilo C₆-C₅₀, por ejemplo; R¹ puede ser una cadena de alquilo C₇-C₂₀, una cadena de alquilo C₁₀-C₁₄; una cadena de alquilo C₁₂-C₁₆; una cadena de alquilo C₁₄-C₁₈; o una cadena de alquilo C₁₆-C₂₀.

R¹ se puede seleccionar entre el grupo de: una cadena de alquilo C₈; una cadena de alquilo C₁₀; una cadena de alquilo C₁₂; una cadena de alquilo C₁₄; una cadena de alquilo C₁₆; una cadena de alquilo C₁₈; una cadena de alquilo C₂₀ o una cadena de alquilo C₂₂. Por consiguiente, los estabilizadores de acuerdo con la invención son fácilmente biodegradables.

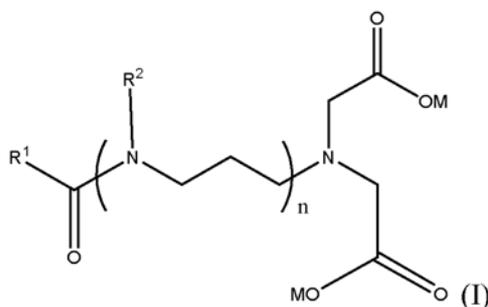
R¹-(C=O)- puede proceder de un aceite vegetal o una grasa animal. Por tanto R¹-(C=O)- puede proceder de cualquier fuente generalizada.

R¹ puede estar opcionalmente sustituido con uno o más de: -NH₂, HNR² o N(R²)₂ en los que cada R², que puede ser el mismo o diferente, se selecciona independientemente entre C₁-C₅C(O)OM, y cada M, que puede ser el mismo o diferente, se selecciona independientemente entre H, Li, Na, K, Rb o Cs, por ejemplo al menos un R² puede ser -CH₂C(O)OH.

En una realización, n es de 2 a 4.

El estabilizador puede comprender cualquiera de anfopolicarboxiglicinato de coco sódico, anfopolicarboxiglicinato de sebo sódico, o anfopolicarboxiglicinato de oleilo sódico o combinaciones de los mismos.

Convenientemente, el estabilizador comprende una mezcla de compuestos que tienen la fórmula:



en la que R¹ es una cadena alifática C₆-C₅₀,
R² es H o -CH₂C(O)OM,
n es de 2 a 10,

5 cada M, que puede ser el mismo o diferente, se selecciona independientemente entre H, Li, Na, K, Rb o Cs,
y comprendiendo cada compuesto de fórmula (I) al menos 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

10 El estabilizador de la invención normalmente puede estar presente en la composición en una cantidad de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, el estabilizador de la invención puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,5 por ciento en peso, o de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,3 por ciento en peso, o de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,06 por ciento en peso, o de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,01 por ciento en peso, o de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,005 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Ventajosamente, el estabilizador de la invención se selecciona entre aquellos que son fácilmente biodegradables.

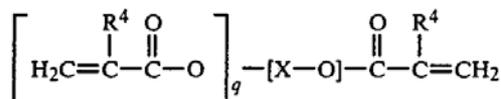
20 La composición de la invención puede contener compuestos estabilizadores que tienen diferentes grupos R¹, compuestos estabilizadores que tienen diferentes números de átomos de nitrógeno, diferentes números de grupos carboxilo, o combinaciones de los mismos.

25 El componente de (met)acrilato puede ser un monómero de (met)acrilato de fórmula: H₂C=CGCO₂R⁸, en la que G puede ser hidrógeno, halógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y R⁸ se puede seleccionar entre grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alcarilo, aralquilo o arilo que tienen de 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, pudiendo estar cualquiera de los cuales opcionalmente sustituido o interrumpido, según sea el caso, con silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, poliuretano, carbonato, amina, amida, azufre, sulfonato y sulfona.

30 Monómeros de (met)acrilato adicionales adecuados para su uso en la presente invención incluyen monómeros de (met)acrilato polifuncionales tales como, si bien no se limitan a los mismos, (met)acrilatos di- o trifuncionales 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)acrilato de trimetilol propano ("TMPTMA"), dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol ("TRIEGMA"), dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de di-(pentametilenglicol), diacrilato de tetraetilenglicol, tetrametacrilato de diglicerol, dimetacrilato de tetrametileno, dimetacrilato de etileno, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilol propano 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 F etoxilado.

40 Otros monómeros de (met)acrilato que se pueden usar en la presente invención incluyen restos de (met)acrilato de silicona ("SiMA"), tales como los divulgados y reivindicados en la patente de Estados Unidos n.º 5 605 999 (Chu), cuya divulgación expresamente se incorpora por referencia al presente documento.

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



50 en la que R⁴ es un radical seleccionado entre hidrógeno, halógeno o alquilo con 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 total de enlace de q más 1. Con respecto al límite superior para el número de átomos de carbono en X, existen monómeros factibles básicamente a cualquier valor. En la práctica, sin embargo, un límite superior general es de aproximadamente 50 átomos de carbono, tal como preferentemente de aproximadamente 30 y preferentemente de aproximadamente 20.

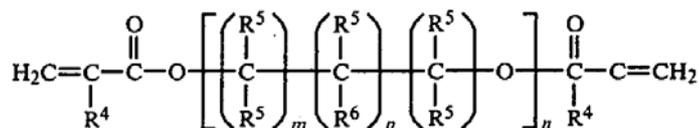
55 Por ejemplo, X puede ser un radical orgánico de fórmula:



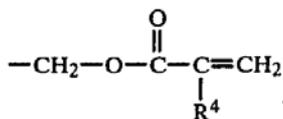
60 en la que cada uno de Y¹ e Y² es un radical orgánico, tal como un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 2 átomos de carbono y, preferentemente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y Z es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 1 átomo de carbono y, preferentemente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Otras clases de monómeros útiles son los productos de reacción de di-

trialquilolaminas (por ejemplo, etanolaminas o propanolaminas) con ácidos acrílicos, tales como los divulgados en la patente de Francia n.º 1 581 361.

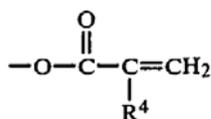
5 También se pueden usar oligómeros con funcionalidad (met)acrilato. Ejemplos de oligómeros con funcionalidad (met)acrilato útiles incluyen aquellos que tienen la fórmula general siguiente:



10 en la que R⁵ representa un radical seleccionado entre hidrógeno, alquilo con de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, o



15 en la que R⁴ es un radical seleccionado entre hidrógeno, halógeno o alquilo con de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R⁶ es un radical seleccionado entre hidrógeno, hidroxilo, o



20 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 superior y, preferentemente, de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10; y p es 0 o 1.

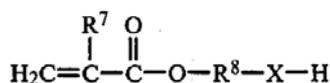
25 Ejemplos característicos de oligómeros de éster acrílico correspondientes a la fórmula general anterior incluyen dimetacrilato de di-, tri- y tetraetilenglicol; dimetacrilato de di(pentametilenglicol); diacrilato de tetraetilenglicol; di(cloroacrilato) de tetraetilenglicol; diacrilato de diglicerol; tetrametacrilato de diglicerol; dimetacrilato de butilenglicol; diacrilato de neopentilglicol; y triacrilato de trimetilol propano.

30 Aunque pueden ser preferentes los diésteres y otros ésteres poliácrlato, y particularmente los ésteres poliácrlato descritos en los párrafos anteriores, también se pueden usar otros ésteres acrilato monofuncionales (ésteres que contienen un grupo acrilato). Cuando se trata de ésteres acrilato monofuncionales, es altamente preferente usar un éster que tenga un resto alcohol relativamente polar. Tales materiales son menos volátiles que los ésteres de alquilo de bajo peso molecular y, más importante aún, el grupo polar tiende a proporcionar una atracción intermolecular durante y después del curado, produciendo de este modo propiedades de curado preferentes, así como un sellante o adhesivo más duradero. Lo más preferentemente es que el grupo polar se seleccione entre hidrógeno lábil, grupos polares de anillo heterocíclico, hidroxilo, amino, ciano y halógeno.

40 Ejemplos normales 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.

Otras clases de materiales útiles son el producto de reacción de materiales con funcionalidad (met)acrilato que contienen hidroxilo o amino y poliisocianato en proporciones adecuadas de modo que todos los grupos isocianato se conviertan en grupos uretano o ureido, respectivamente.

45 Los ésteres (met)acrilato de urea o uretano así formados pueden contener grupos funcionales hidroxilo o amina sobre la porción no acrilato de los mismos. Los ésteres (met)acrilato adecuados para su uso tienen la fórmula:

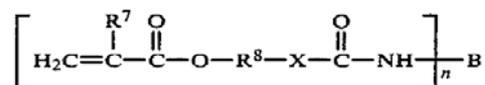


50 en la que X se seleccionar entre --O-- y



en la que R⁹ se selecciona entre hidrógeno o un alquilo inferior con de 1 a 7 átomos de carbono; R⁷ se selecciona entre hidrógeno, halógeno (tal como cloro) o alquilo (tal como los radicales metilo y etilo); y R⁸ es un radical orgánico divalente seleccionado entre alquileo con de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y naftileno.

5 Estos grupos mediante reacción adecuada con un poliisocianato dan un monómero con la fórmula general siguiente:



10 en la que n es un número entero de 2 a aproximadamente 6; B es un radical orgánico polivalente seleccionado entre radicales alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alcarilo, aralquilo y heterocíclicos tanto sustituidos como no sustituidos, y combinaciones de los mismos; y R⁷, R⁸ y X tienen los significados dados anteriormente.

15 Dependiendo de la naturaleza de B, estos ésteres (met)acrilato con enlaces urea o uretano pueden tener pesos moleculares que los sitúan en la categoría de los oligómeros (tal como de aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 5000) o en la categoría de los polímeros (tal como aproximadamente superiores a 5000).

Evidentemente, se pueden usar también combinaciones de estos monómeros de (met)acrilato.

20 El componente de (met)acrilato debe comprender de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 98 por ciento en peso de la composición, tal como de aproximadamente un 60 a aproximadamente un 95 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

25 Las composiciones de la invención pueden incluir también otros componentes convencionales, tales como iniciadores de radicales libres, aceleradores de radicales libres, inhibidores de la generación de radicales libres, así como catalizadores de metales, tales como hierro y cobre.

30 Se puede incorporar un número de iniciadores de la polimerización por radicales libres bien conocidos en las composiciones de la invención que incluyen, sin limitación, hidroperóxidos tales como el 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)benzoceno, peróxido de diacetilo, 4,4-bis(*t*-butilperoxi)valerato de butilo, peróxido de *p*-clorobenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de *t*-butilcumilo, 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-ino, 4-metil-2,2-di-*t*-butilperoxipentano y combinaciones de los mismos.

35 Tales compuestos 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 preferente de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 5 por ciento en peso.

40 Aunque las composiciones descritas en el presente documento se estabilizan por medio del al menos un estabilizador de la invención, y dichas composiciones muestra una resistencia a la cizalla y una estabilidad comparables a las de las muestras de control, tal como se muestra en los ejemplos, las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente estabilizadores convencionales. Se pueden emplear estabilizadores e inhibidores convencionales (tales como fenoles que incluyen hidroquinona y quinonas) para controlar y prevenir la descomposición del peróxido y la polimerización prematuras de la composición de la presente invención.

45 Se pueden incluir composiciones inductoras del curado anaerobio convencionales para inducir y acelerar el curado anaerobio. Por ejemplo, las composiciones de la presente invención pueden incluir uno o más de: sacarina, toluidinas, tales como la N,N-diethyl-*p*-toluidina ("DE-*p*-T") y la N,N-dimetil-*o*-toluidina ("DM-*o*-T"), y la acetilfenilhidrazina ("APH").

Las composiciones de la presente invención pueden incluir adicionalmente espesantes y/o cargas.

55 La presente invención proporciona también métodos de preparación y uso de las composiciones adhesivas anaerobias de la invención, así como los productos de reacción de las composiciones.

60 Las composiciones de la presente invención se pueden preparar usando métodos convencionales que son bien conocidos por los expertos habituales en la técnica. Por ejemplo, los componentes de la composición de la invención se pueden mezclar entre sí en cualquier orden conveniente que sea consistente con los papeles y funciones que los componentes han de desempeñar en las composiciones. Se pueden emplear técnicas de mezcla convencionales que usan aparatos conocidos.

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a una variedad de sustratos para actuar con las ventajas y beneficios deseados descritos en el presente documento. Por ejemplo, se pueden construir sustratos

adecuados a partir de acero, latón, cobre, aluminio, zinc y otros metales, aleaciones, materiales cerámicos y termoendurecibles. Estas son adecuadas para las uniones metal-metal.

5 Ventajosamente, las composiciones de la presente invención tienen aplicaciones en uniones metal-metal, por ejemplo como composiciones bloqueadoras, para asegurar, por ejemplo, tornillos y tuercas. El producto se cura cuando se confina en ausencia de aire entre las superficies de metal bien ajustadas. Este protege a las roscas del óxido y la corrosión y evita el aflojamiento por choques y vibraciones.

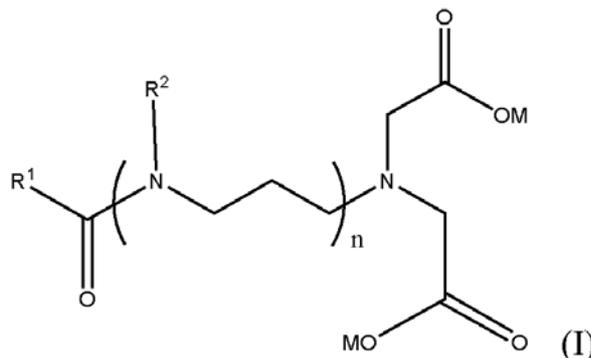
10 Ventajosamente, las composiciones de la presente invención tienen aplicaciones en formación de juntas, por ejemplo, proporcionando juntas de estanqueidad tales como en montajes de cajas de cambio, ensamblajes de embrague, bancadas de motor, etc.

15 Las composiciones de la presente invención se pueden usar en aplicaciones de retención, por ejemplo, en cualquier aplicación en la que se retiene un componente dentro de otro tal como, por ejemplo, cuando se ha de retener un componente metálico dentro de otro. Esto incluye, por ejemplo, retener cojinetes dentro de un ensamblaje de soporte, por ejemplo, dentro de un buje. Las composiciones de la invención se pueden usar para fijar un componente montado tal como un cojinete que es retenido dentro de su soporte, por ejemplo, en un buje.

20 Al igual que otros adhesivos anaerobios, las composiciones de la presente invención se pueden curar en una ausencia sustancial de aire.

La presente invención proporciona también un método de uso de un quelante en composiciones adhesivas curables por vía anaerobia, el estabilizador de la presente invención tal como se ha definido anteriormente.

25 También se proporciona en el presente documento un método de uso de uno o más compuestos que tienen la fórmula siguiente:



30 en la que R¹ es una cadena alifática C₆-C₅₀,
 R² es H o -CH₂C(O)OM,
 n es de 2 a 10,
 cada M, que puede ser el mismo o diferente, se selecciona independientemente entre H, Li, Na, K, Rb o Cs;
 y comprendiendo cada compuesto de fórmula (I) al menos 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo;
 como componente estabilizador en un adhesivo curable por vía anaerobia.

35 El método puede incluir normalmente las etapas de proporcionar una composición que comprende:

- 40 uno o más compuestos que tienen la fórmula (I) anterior;
- al menos un monómero curable por vía anaerobia; y
- un componente inductor del curado.

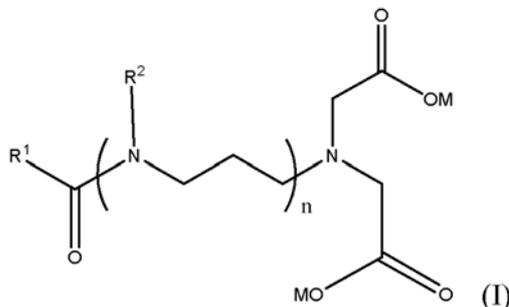
Convenientemente, los monómeros curables por vía anaerobia y los componentes inductores del curado se describen previamente y pueden incluir otros conocidos por los expertos habituales en la técnica.

45 La presente invención proporciona también un método de preparación de una composición adhesiva curable por vía anaerobia que comprende la etapa de mezcla conjunta de:

- (a) un componente de (met)acrilato;
- (b) un componente inductor del curado anaerobio; y
- 50 (c) al menos un estabilizador que comprende:
 al menos una cadena alifática, derivada de un ácido graso, comprendiendo adicionalmente dicho estabilizador al menos 2 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

Por ejemplo, la presente invención proporciona un método de preparación de una composición adhesiva curable por

vía anaerobia tal como se ha descrito anteriormente, en el que el al menos un estabilizador es un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



5 en la que R¹ es una cadena alifática C₆-C₅₀,
 R² es H o -CH₂C(O)OM,
 n es de 2 a 10,
 cada M, que puede ser el mismo o diferente, se selecciona independientemente entre H, Li, Na, K, Rb o Cs,
 y comprendiendo el compuesto de fórmula (I) al menos 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

10 R¹ puede ser una cadena de alquilo C₆-C₅₀, por ejemplo R¹ puede ser una cadena de alquilo C₇-C₂₀, una cadena de alquilo C₁₀-C₁₄, una cadena de alquilo C₁₂-C₁₆, una cadena de alquilo C₁₄-C₁₈ o una cadena de alquilo C₁₆-C₂₀.

15 R¹ se puede seleccionar entre el grupo de: una cadena de alquilo C₈, una cadena de alquilo C₁₀, una cadena de alquilo C₁₂, una cadena de alquilo C₁₄, una cadena de alquilo C₁₆, una cadena de alquilo C₁₈, una cadena de alquilo C₂₀ o una cadena de alquilo C₂₂.

R¹-(C=O)- puede proceder de un aceite vegetal o una grasa animal.

20 R¹ puede estar opcionalmente sustituido con uno o más de: -NH₂, HNR² o N(R²)₂.

En una realización, n es de 2 a 4.

25 El estabilizador puede comprender cualquiera de anfopolicarboxiglicinato de coco sódico, anfopolicarboxiglicinato de sebo sódico o anfopolicarboxiglicinato de oleilo sódico.

También se proporciona en el presente documento un método de curado por vía anaerobia de una composición de (met)acrilato que comprende las etapas de:

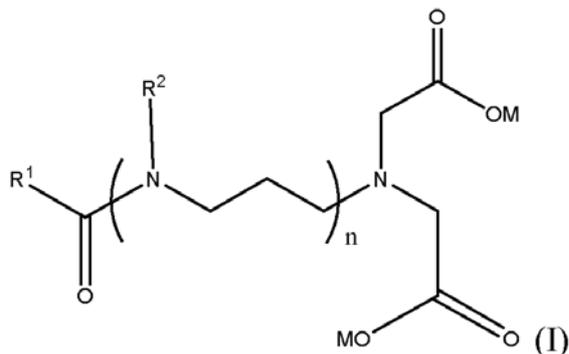
30 (a) proporcionar una composición de (met)acrilato que comprende:

- (i) un componente de (met)acrilato;
- (ii) un componente inductor del curado; y
- (iii) al menos un estabilizador que comprende:

35 al menos una cadena alifática, derivada de un ácido graso, comprendiendo adicionalmente dicho estabilizador al menos 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo; y

40 (b) exponer la composición de (met)acrilato a un medio anaerobio durante un tiempo suficiente como para que se cure la composición.

El al menos un estabilizador para su uso en el método puede ser un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



en la que R¹ es una cadena alifática C₆-C₅₀, R² es H o -CH₂C(O)OM, y n es de 2 a 10, M es H, Li, Na, K, Rb o Cs, y comprendiendo el compuesto de fórmula (I) al menos 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

5 R¹ puede ser una cadena de alquilo C₆-C₅₀, por ejemplo R¹ puede ser una cadena de alquilo C₇-C₂₀, una cadena de alquilo C₁₀-C₁₄, una cadena de alquilo C₁₂-C₁₆, una cadena de alquilo C₁₄-C₁₈ o una cadena de alquilo C₁₆-C₂₀.

R¹ se puede seleccionar entre el grupo de: una cadena de alquilo C₈, una cadena de alquilo C₁₀, una cadena de alquilo C₁₂, una cadena de alquilo C₁₄, una cadena de alquilo C₁₆, una cadena de alquilo C₁₈, una cadena de alquilo C₂₀ o una cadena de alquilo C₂₂.

10 R¹-(C=O)- puede proceder de un aceite vegetal o una grasa animal.

R¹ puede estar opcionalmente sustituido con uno o más de: -NH₂, HNR² o N(R²)₂.

15 En una realización, n es de 1 a 4.

El al menos un estabilizador puede comprender cualquiera de anfopolicarboxiglicinato de coco sódico o anfopolicarboxiglicinato de oleilo sódico.

20 Breve descripción de las figuras

Se describirán realizaciones de la invención, a modo de ejemplo únicamente, con referencia a las figuras adjuntas en las que:

25 Las figuras 1-3 muestran los resultados del ensayo de resistencia a la cizalla de composiciones adhesivas de control y de ensayo que se sometieron a envejecimiento térmico a 35 °C durante un periodo de hasta 10 semanas basado en un montaje de un ensayo de unión pasador-anillo.

Descripción detallada

30 Los estabilizadores de la presente invención se definen anteriormente. Tales estabilizadores están disponibles con el nombre comercial Ampholak®, de Akzo Nobel.

35 Los estabilizadores A-C a continuación contienen los siguientes constituyentes en las cantidades señaladas, según lo indicado por el fabricante.

Composición del estabilizador A		AMPHOLAK® 7CX/C	
Nombre químico		Composición % (p/p)	Clasificación
Agua		60-100	No peligroso
Cloruro de sodio		0-20	No peligroso
Anfopolicarboxiglicinato de coco sódico		20-40	No peligroso
Composición del estabilizador B		AMPHOLAK® 7TX	
Nombre químico		Composición % (p/p)	Clasificación
Agua		60-100	No peligroso
Cloruro de sodio		0-20	No peligroso
Anfopolicarboxiglicinato de sebo sódico		20-40	N; R50
Composición del estabilizador C		AMPHOLAK® XO7/C	
Nombre químico		Composición % (p/p)	Clasificación
Agua		60-100	No peligroso
Cloruro de sodio		0-20	No peligroso
Anfopolicarboxiglicinato de oleilo sódico		20-40	No peligroso

Como muestra de control se empleó EDTA como estabilizador, una solución del 3,5 % en una mezcla 3/1 de propilenglicol/agua.

ES 2 751 550 T3

Ventajosamente, los estabilizadores anteriores actúan como quelantes, secuestrando iones metálicos y evitando de este modo el curado prematuro de composiciones de (met)acrilato curables por vía anaerobia que comprenden dichos estabilizadores. Estos proporcionan, por tanto, una mayor estabilidad de almacenamiento.

- 5 El ensayo de pasador-anillo se usó para comparar las resistencias a la cizalla de composiciones adhesivas que comprenden el estabilizador de la invención con respecto a composiciones adhesivas que comprenden EDTA. El ensayo de pasador-anillo se llevó a cabo de acuerdo con la norma ISO 10123.

Los detalles de la composición se resumen a continuación:

- 10 Se prepararon lotes de 100 g de la composición de ensayo a partir de los componentes enumerados en las cantidades señaladas tal como se expone a continuación en porcentajes en peso.

Componentes	Identidad	% en peso de la composición total
componente de (meta)acrilato	resina metacrilato de poliuretano	79,84
	metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo	0,95
	dimetacrilato de PEG 200	3,10
	metacrilato de hidroxilpropilo	2,99
Ácido acrílico	Ácido acrílico	8,69
Componente inductor del curado	Hidroperóxido de cumeno	1,95
	1-acetil-2-fenilhidrazina	0,97
	Sacarina	0,34
Estabilizadores	solución al 5 % de naftoquinona (p/p en dimetacrilato de polietilenglicol)	0,20
	solución de quelante** al 9,2 % (p/p)	0,97
** para las muestras de ensayo, la solución de quelante era una solución AMPHOLAK® seleccionada entre AMPHOLAK® 7CX/C, AMPHOLAK® 7TX y AMPHOLAK® XO7/C; para las muestras de control, la solución de quelante era una solución de EDTA.		

- 15 Inicialmente, se prepararon las composiciones mediante adición de los componentes con agitación mecánica a temperatura ambiente en las cantidades apropiadas tal como se ha indicado.

- 20 Los componentes se mezclaron durante un periodo de tiempo apropiado para permitir la disolución y/o la dispersión, como puede ser el caso de los componentes sólidos. Las formulaciones así preparadas se almacenaron para su uso posterior cubriendo el vaso de precipitados asegurándose de que permaneciera una burbuja de aire entre la superficie de la formulación y la cubierta.

La muestra de control es la misma que la muestra de ensayo, aunque una solución de EDTA sustituye a la solución de quelante de la muestra de ensayo que comprende los quelantes de la invención.

- 25 Las formulaciones de acuerdo con la presente invención muestran una estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente en recipientes abiertos a lo largo del tiempo.

- 30 La estabilidad térmica de las composiciones de ensayo se comparó con la de las composiciones de control a 82 °C. Las composiciones de ensayo que comprendían los estabilizadores de la invención proporcionaron la misma estabilidad térmica a 82 °C que las composiciones de control que comprendían EDTA para el mismo porcentaje en peso. Es particularmente preferente una alta estabilidad térmica para aplicaciones en, por ejemplo, equipamientos de motores en los que se experimentan temperaturas elevadas.

- 35 Las composiciones se sometieron a envejecimiento térmico a 35 °C durante un periodo de hasta 10 semanas. Las composiciones adhesivas de control y de ensayo, envejecida cada una durante un periodo de tiempo dado, se aplicaron a la probeta pasador-anillo y se dejaron curar durante un periodo de tiempo fijado. Después se evaluó la resistencia a la cizalla y los resultados se muestran en las Figuras 1 a 3. El estabilizador de la presente invención presente en la muestra de ensayo para las Figuras 1 a 3 es AMPHOLAK® XO7/C.

- 40 La Figura 1 muestra los resultados de la evaluación de la resistencia a la cizalla de las muestras de control y de ensayo tras un curado a temperatura ambiente durante 15 minutos y un envejecimiento a 35 °C durante el número de semanas especificado. La resistencia a la cizalla para la composición de control y para la composición de ensayo se comparó después de 8 semanas.

Resultados de resistencia a la cizalla del ensayo pasador-anillo tras un curado durante 15 minutos a temperatura ambiente (Véase la Figura 1) y un envejecimiento a 35 °C durante el número de semanas especificado.

Tiempo (semanas)	0	2	4	6	8	10
Control a 35 °C (N/mm ²)	6	7	6	3	2	2
Ensayo a 35 °C (N/mm ²)	5	5	7	5	2	2

5 La Figura 2 muestra los resultados de la evaluación de la resistencia a la cizalla de las muestras de control y de ensayo tras un curado a temperatura ambiente durante 1 hora y un envejecimiento térmico durante el número de semanas especificado. Los resultados indican claramente una resistencia a la cizalla para la composición de control y para la composición de ensayo comparables.

10 Resultados de resistencia a la cizalla del ensayo pasador-anillo tras un curado durante 1 hora a temperatura ambiente y un envejecimiento térmico durante el número de semanas especificado (véase la Figura 2).

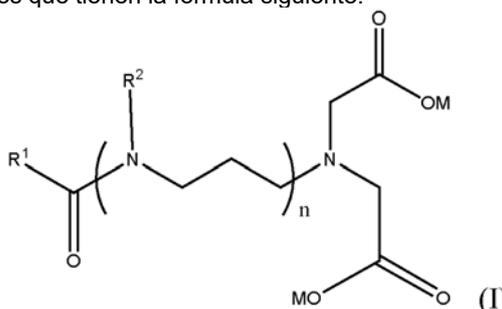
Tiempo (semanas)	0	2	4	6	8	10
Control a 35 °C (N/mm ²)	16	15	12	8	10	10
Ensayo a 35 °C (N/mm ²)	15	12	11	9	9	10

15 La Figura 3 muestra los resultados de la evaluación de la resistencia a la cizalla de las muestras de control y de ensayo tras un curado durante 24 horas a temperatura ambiente y un envejecimiento térmico a 35 °C durante el número de semanas especificado. Los resultados indican claramente una resistencia a la cizalla para la composición de control y para la composición de ensayo comparables.

20 Resultados de resistencia a la cizalla del ensayo pasador-anillo tras un curado durante 24 horas a temperatura ambiente y un envejecimiento térmico a 35 °C durante el número de semanas especificado (véase la Figura 3).

Tiempo (semanas)	0	2	4	6	8	10
Control a 35 °C (N/mm ²)	26	23	22	22	25	26
Ensayo a 35 °C (N/mm ²)	25	20	21	19	22	24

Preferentemente, los estabilizadores que tienen la fórmula siguiente:



25 en la que R¹ es una cadena alifática C₆-C₅₀,
R² es H o -CH₂C(O)OM, n es de 2 a 10,
cada M, que puede ser el mismo o diferente, se selecciona independientemente entre H, Li, Na, K, Rb o Cs,
y comprendiendo el compuesto de fórmula (I) al menos 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo;
30 demostraron ser quelantes al menos tan eficaces como el EDTA en las composiciones de la presente invención.

Son particularmente preferentes las composiciones que comprenden al menos uno de: anfopolicarboxiglicinato de coco sódico, anfopolicarboxiglicinato de sebo sódico y/o anfopolicarboxiglicinato de oleilo sódico.

35 En general, el estabilizador de la presente invención es una alternativa viable al EDTA como quelante en composiciones curables por vía anaerobia. Ventajosamente, las composiciones adhesivas curables por vía anaerobia que comprenden el estabilizador de la presente invención demostraron una resistencia a la cizalla comparable a la de las composiciones en las que se usó EDTA como quelante.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable por vía anaerobia que comprende:

- 5 (a) un componente de (met)acrilato;
 (b) un componente inductor del curado; y
 (c) al menos un estabilizador que comprende:
 al menos una cadena alifática C₆-C₅₀, derivada de un ácido graso, comprendiendo adicionalmente dicho
 10 estabilizador al menos 2 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

2. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la al menos una cadena
 alifática C₆-C₅₀ es una cadena de alquilo C₆-C₅₀, preferentemente la al menos una cadena alifática C₆-C₅₀ es una
 cadena de alquilo C₇-C₂₀, seleccionada entre una cadena de alquilo C₇-C₁₂, una cadena de alquilo C₁₀-C₁₄, una
 15 cadena de alquilo C₁₂-C₁₆, una cadena de alquilo C₁₄-C₁₈ o una cadena de alquilo C₁₆-C₂₀ y, más preferentemente, la
 al menos una cadena alifática C₆-C₅₀ se selecciona entre el grupo de: una cadena de alquilo C₈, una cadena de
 alquilo C₁₀, una cadena de alquilo C₁₂, una cadena de alquilo C₁₄, una cadena de alquilo C₁₆, una cadena de alquilo
 C₁₈, una cadena de alquilo C₂₀ o una cadena de alquilo C₂₂.

3. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la al menos una cadena
 alifática C₆-C₅₀ procede de un aceite vegetal o una grasa animal.

4. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el
 estabilizador tiene solamente 2 átomos de nitrógeno o el estabilizador tiene 3 o más átomos de nitrógeno.

5. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que al menos
 un átomo de nitrógeno está unido covalentemente a una cadena de alquilo derivada de un ácido graso.

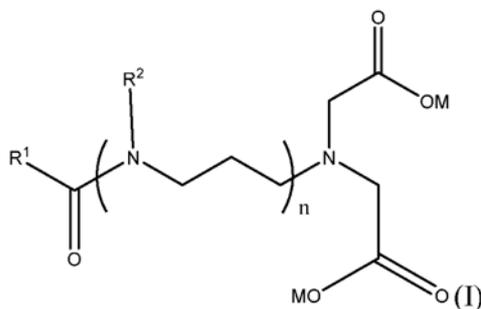
6. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que al menos
 un átomo de nitrógeno es una amina secundaria o en la que al menos un átomo de nitrógeno es una amina terciaria.

7. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el
 estabilizador tiene solamente 4 grupos carboxilo.

8. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el
 35 estabilizador comprende un grupo glicinato.

9. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la al
 menos una cadena alifática comprende al menos un enlace carbono-carbono insaturado.

10. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el
 40 estabilizador es un compuesto de fórmula:



45 en la que R¹ es una cadena alifática C₆-C₅₀, preferentemente R¹ es una cadena de alquilo C₆-C₂₀, R² es H o -
 CH₂C(O)OM, n es de 2 a 10, preferentemente n es de 2 a 4, cada M, que puede ser el mismo o diferente, se
 selecciona independientemente entre H, Li, Na, K, Rb o Cs, y comprendiendo el compuesto de fórmula (I) al menos
 3 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo.

50 11. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el estabilizador es
 anfopolicarboxiglicinato de coco sódico, o en la que el estabilizador es anfopolicarboxiglicinato de sebo sódico, o en
 la que el estabilizador es anfopolicarboxiglicinato de oleilo sódico.

12. Una composición curable por vía anaerobia de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el
 55 componente de (meta)acrilato es un monómero de (met)acrilato de fórmula:



5 en la que G puede ser hidrógeno, halógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y R⁸ se puede seleccionar entre grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alarilo, aralquilo o arilo que tienen de 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, pudiendo estar cualquiera de los cuales opcionalmente sustituido o interrumpido, según sea el caso, con silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, poliuretano, carbonato, amina, amida, azufre, sulfonato y sulfona.

10 13. El producto curado de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Un método de unión de dos sustratos entre sí que comprende las etapas de:
15 aplicar una composición de (met)acrilato de acuerdo con cualquier reivindicación anterior a al menos uno de los sustratos y emparejar los sustratos durante un tiempo suficiente como para permitir la formación de una unión adhesiva a partir de la composición de (met)acrilato entre los sustratos emparejados.

15 15. Un ensamblaje que comprende dos sustratos unidos entre sí mediante el producto curado de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

20 16. Un método de curado por vía anaerobia de una composición de (met)acrilato que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una composición de (met)acrilato que comprende:

25 (i) un componente de (met)acrilato;

(ii) un componente inductor del curado; y

(iii) al menos un estabilizador que comprende:

al menos una cadena alifática, derivada de un ácido graso, comprendiendo adicionalmente dicho estabilizador al menos 2 átomos de nitrógeno y al menos 4 grupos carboxilo; y

30 (b) exponer la composición de (met)acrilato a un medio anaerobio durante un tiempo suficiente como para que se cure la composición.

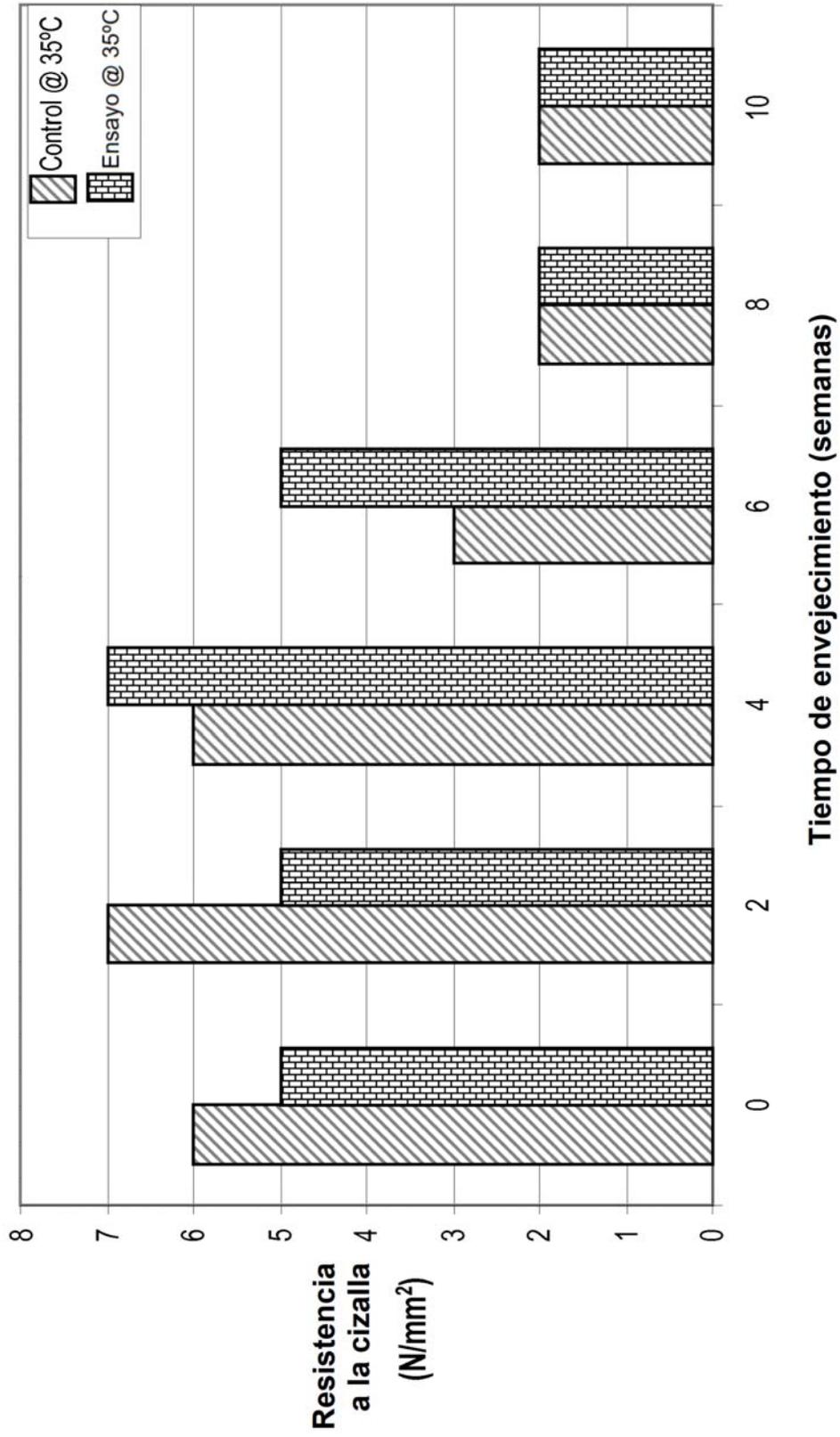


Figura 1

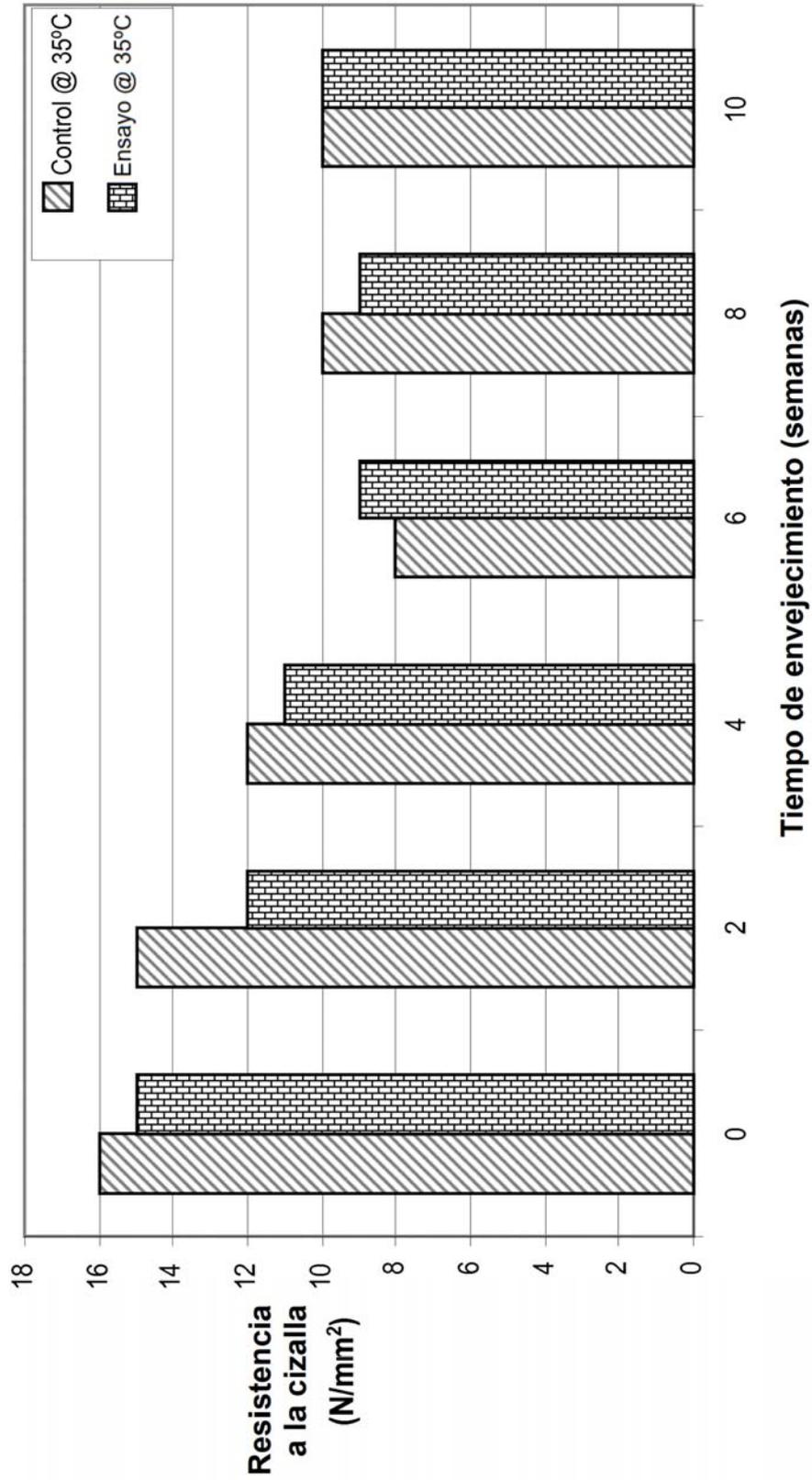


Figura 2

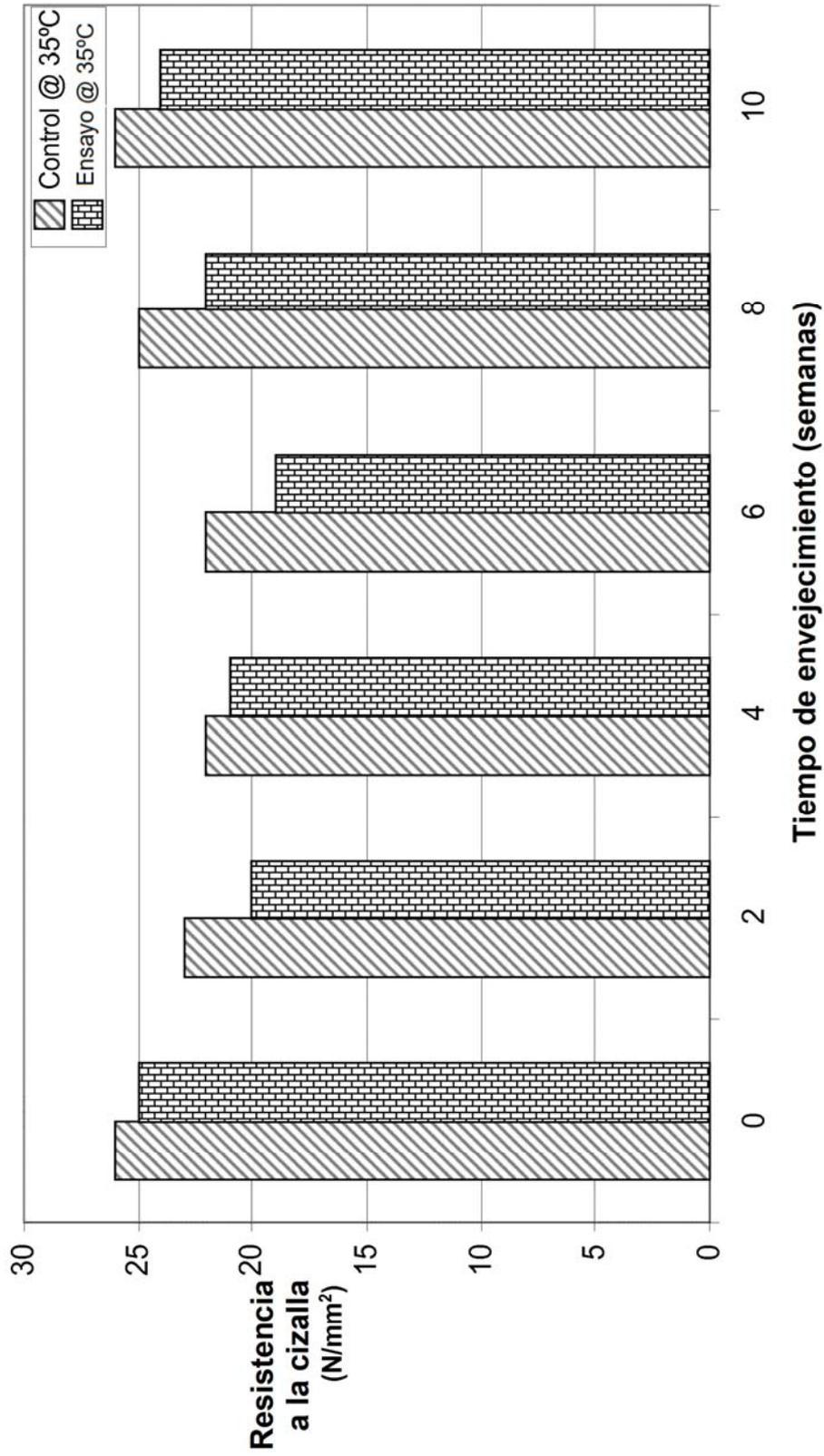


Figura 3