

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 052**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C08F 222/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2014** **E 14382344 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 2995664**

54 Título: **Adhesivo rápido y universal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.05.2020

73 Titular/es:

AFINITICA TECHNOLOGIES, S. L. (100.0%)
Edifici Eureka, Campus UAB, Bellaterra
08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, ES

72 Inventor/es:

MCARDLE, CIARAN;
GUTIÉRREZ ABAD, RAQUEL y
LÓPEZ, JUAN ANDRÉS

74 Agente/Representante:

INGENIAS CREACIONES, SIGNOS E
INVENCIONES, SLP

ES 2 759 052 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

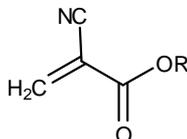
Adhesivo rápido y universal

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a un adhesivo de curado rápido en forma de gel que se puede emplear como adhesivo instantáneo y como adhesivo universal, tanto en aplicaciones domésticas como industriales.

Estado de la técnica anterior

El cianoacrilato es el nombre genérico para una familia de adhesivos resistentes de acción rápida basados en ésteres del ácido 2-cianoacrílico. La estructura del monómero es la siguiente:



10

en donde R generalmente es un grupo alquilo como, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, u octilo, o alcoxilquilo como, por ejemplo, 2-metoximetilo o 2-etoxietilo.

Dichos compuestos son bien conocidos desde hace tiempo, tal como se describe en, por ejemplo, S. Ebnesajjad Ed., *Adhesives Technology Handbook*, William Andrew, Norwich, 2008.

15 Otros monómeros que también se emplean como adhesivos de acción rápida son los malonatos de metilideno, como los descritos en las solicitudes de patente coreanas KR-A-2012-0128004 y KR-A-2012-0131802.

20 En muchas aplicaciones industriales y domésticas dichos compuestos se emplean en forma monocomponente, ya que polimerizan rápidamente cuando se encuentran en forma de película fina entre dos sustratos en presencia de aniones o especies nucleófilas. La rapidez con que se forma la unión y la comodidad de su uso han contribuido a su popularidad.

Los monómeros cianoacrilatos son generalmente líquidos que presentan una baja viscosidad a temperatura ambiente, si bien también se conocen monómeros sólidos como, por ejemplo, el cianoacrilato de neopentilo.

25 Las composiciones líquidas de dichos monómeros presentan inconvenientes, ya que no permiten una aplicación apropiada del adhesivo en superficies verticales o inclinadas, ya que se descuelga. También tienen dificultades en el pegado de superficies porosas, ya que el adhesivo líquido es absorbido por las mismas.

30 En el estado de la técnica se ha propuesto el aumento de la viscosidad de los adhesivos para resolver este problema, por ejemplo, mediante la inclusión de polímeros orgánicos o cargas inorgánicas como

ES 2 759 052 T3

espesantes, tal como se describe, por ejemplo, en las patentes norteamericanas US3607542 y US4105715.

5 Dichas composiciones pueden presentar tixotropía o no. Se entiende por tixotropía aquella propiedad de algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos que muestran un cambio de su viscosidad en el tiempo, según la cual cuanto más se someta el fluido a esfuerzos de cizalla, más disminuye su viscosidad.

En general, es deseable disponer de un adhesivo en forma de gel tixotrópico que no fluye o no se descuelga de superficies verticales o del techo, pero que fluye fácilmente en el momento de la aplicación por el efecto cizalla.

10 Una forma de preparar adhesivos de cianoacrilato tixotrópicos es mediante el empleo de sílice pirogénica tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO-A-85/00963. Sin embargo, en la misma se describe que su uso se encuentra asociado a problemas de estabilidad del adhesivo. Por ello, se emplea preferiblemente sílice pirogénica hidrofóbica, que se obtiene mediante un tratamiento superficial con una sustancia hidrofobizante.

15 En las patentes norteamericanas US4845151 y US5248708 se describen composiciones tixotrópicas de cianoacrilato que comprenden sílice pirogénica sin tratar, que son estables si se incluye en la formulación un polioxialquilenglicol, un éster o un éter de glicol.

20 Las sílices hidrofóbicas predominan en la formulación de cianoacrilatos tixotrópicos porque confieren una mayor estabilidad, no obstante, la selección del agente tixotrópico debe efectuarse cuidadosamente para que la estabilidad y las propiedades aplicativas del adhesivo no se vean perjudicadas. En la patente norteamericana US4720513 se describe que el empleo de una catálisis ácida en el tratamiento superficial de la sílice puede influir tanto en el efecto tixotrópico como en la estabilidad de la formulación. La sílice hidrofóbica presenta una elevada superficie específica, por lo que también se puede producir eventualmente la adsorción de agentes estabilizadores que se incluyen en la composición como, por ejemplo, el BF₃.

25 Además del agente modificador de la viscosidad, en los adhesivos tixotrópicos de cianoacrilato, el propio monómero tiene su influencia en la estabilidad de la composición.

30 Así, por ejemplo, los geles tixotrópicos de cianoacrilato de etilo, que incluyen sílice pirogénica, son estables y se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación LOCTITE®. Dichos adhesivos presentan inconvenientes porque incluyen monómeros lacrimógenos, irritantes, con mal olor, y cuyos vapores polimerizan, dejando depósitos blancos sobre los sustratos a pegar.

35 Los adhesivos en forma de geles tixotrópicos que incluyen cianoacrilatos de alcoxilquilo, como, por ejemplo, el cianoacrilato de 2-metoxietilo o el cianoacrilato de 2-etoxietilo, son preferibles porque son prácticamente inodoros, no polimerizan los vapores, y no son lacrimógenos, ni irritantes. Sin embargo, dichos adhesivos son menos frecuentes, probablemente debido a la diferente estabilidad de los monómeros, tal como se describe en la patente norteamericana US4321180.

Adhesivos tixotrópicos con dichos cianoacrilatos se han descrito, por ejemplo, en la patente norteamericana US4837260, en donde la composición incluye sílice hidrofóbica y un acelerador del tipo

éter corona, y en la solicitud de patente internacional WO-A-86/01276, en donde la composición incluye sílice pirogénica hidrofóbica, coloidal y seca.

En la solicitud de patente europea EP-A-0323720 se describe una composición adhesiva que incluye cianoacrilato de 2-etoxietilo y dos agentes espesantes: polialquil(met)acrilato y sílice pirogénica hidrofóbica. En la misma se describe que la presencia de un acelerador de adhesión influye negativamente en la estabilidad de la composición y, por ello, no se incluye en la misma. Según se describe en la solicitud de patente europea EP-A-1369463, dicha composición es superior al cianoacrilato de etilo, habitualmente utilizado, en cuanto al olor, a la fragilidad, a la flexibilidad y al empleo en substratos porosos, y presenta una buena estabilidad frente al calor y una baja volatilidad, pero presenta deficiencias en cuanto a la rapidez del pegado en diferentes substratos, en particular sobre madera de haya.

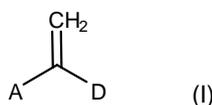
En la solicitud de patente europea EP-A-1369463 se describe una composición adhesiva que incluye un cianoacrilato de 2-alcoxialquilo como monómero, polimetacrilato de alquilo, sílice pirogénica hidrofóbica, un acelerador, y cantidades significativas de agentes estabilizadores ácidos entre 50 y 5000 ppm (partes por millón). Esta composición adhesiva no resulta completamente satisfactoria porque el empleo de sílice pirogénica hidrofóbica presenta inconvenientes en cuanto a su manipulación debido a su baja densidad aparente. Dicho componente también puede reducir la robustez de la composición frente a los cambios de lote o de proveedor, debido a eventuales restos de catalizadores ácidos, o a la absorción de sustancias volátiles durante su almacenamiento.

En la solicitud de patente internacional WO-A-01/12243 se describen composiciones adhesivas esterilizadas de cianoacrilato, espesadas con polímeros estables en las condiciones de esterilización, que además comprenden iniciadores y agentes tixotrópicos.

En la solicitud de patente coreana KR-A-2012-0131802 se describe un compuesto super-pegamento que usa 2-metilenmalonato de dietilo y varios aditivos, tales como plastificantes de triacetato de glicerina, iniciadores, espesantes y agentes tixotrópicos.

El objeto de la presente invención es un adhesivo que comprende:

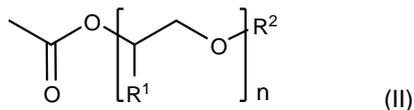
- 1) un compuesto de fórmula general (I)



en donde

A se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO₂Me y CO₂Et, y

D es un grupo definido por la fórmula general (II)



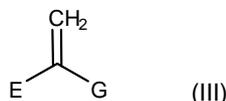
en donde

R¹ se selecciona de entre el grupo formado por H y Me,

5 R² se selecciona de entre el grupo formado por Si(Me₃)₃, y una cadena alquílica C₁-C₆ lineal o ramificada, y

n está comprendido entre 1 y 3,

opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III)



en donde

10 E se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO₂Me y CO₂Et, y

15 G es un resto éster carboxílico CO₂R³, en donde R³ se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C₁-C₁₈ lineal o ramificada, cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada, alilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, resto cianoacrilato, resto metacrilato y resto acrilato.

2) un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas,

3) un agente acelerador,

20 4) un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₄ con alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo,

5) un agente estabilizador, y

está substancialmente exento de sílice.

25 Los autores de la presente invención han desarrollado un adhesivo rápido y universal en forma de gel que, gracias a un marcado efecto tixotrópico, permite la aplicación para el pegado de una amplia variedad de sustratos en cualquier tipo de orientación. Además, el adhesivo incluye un monómero que tiene un éster de alcoxialquilo que no es irritante, no es lacrimógeno, es prácticamente inodoro, y no producen depósitos blancos en los sustratos a pegar.

En la presente descripción, así como en las reivindicaciones, las formas singulares “un”, “una” y “el” o “la” incluyen la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En esta descripción, los porcentajes (%) se expresan en peso/peso a no ser que se indique lo contrario, y en las composiciones, la suma de los porcentajes de los diferentes componentes se ajusta para sumar el
5 100%.

Se entiende por adhesivo una sustancia que, interpuesta entre dos sustratos, sirve para pegarlos.

El adhesivo de la invención está substancialmente exento de sílice, esto significa en el contexto de la invención que dicho adhesivo contiene menos del 0,01% en peso de sílice, esto es, una cantidad tan baja que en el caso de estar presente no actúe como agente tixotrópico. Por sílice se entiende cualquier tipo
10 de sílice: gel de sílice, esférica, precipitada, pirogénica, coloidal, bien sea tratada superficialmente o no.

Monómeros: compuestos de fórmula general (I) y (II)

El adhesivo de la invención incluye un compuesto de fórmula general (I), ya mencionado, que es un monómero que polimeriza rápidamente debido a que los grupos A y D polarizan la molécula y la hacen susceptible de un ataque nucleófilo. Se trata de un monómero sustancialmente exento de olor, esto
15 significa que o bien no tiene olor, o que el olor del mismo es muy bajo.

Cuando A es el grupo CN, se trata de un cianoacrilato; cuando A es el grupo CO₂Me, se trata del éster metílico del malonato de metilideno, y cuando A es el grupo CO₂Et, se trata del éster etílico del malonato de metilideno.

Los ésteres de fórmula general (II) se pueden definir genéricamente como ésteres alcoxilquilos, entre los
20 que se pueden mencionar los siguientes: 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-butoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-hexiloxietilo, 2-amiloxietilo, 2-etoxibutilo, 2-metoxipropilo, y 2-(1-metoxi)propilo, entre otros. Otros ejemplos de monómeros del tipo alcoxilquilo se pueden encontrar descritos en la patente norteamericana US6977278.

En una realización preferida, en el compuesto de fórmula general (I), A es el grupo CN. En otra realización preferida R¹ es H y R² es Me o Et. En otra realización preferida n es 1. En una realización más preferida A es el grupo CN, R¹ es H, R² es Me o Et, y n es 1, esto es, en esta realización más preferida el compuesto de fórmula general (I) es cianoacrilato de 2-metoxietilo o cianoacrilato de 2-etoxietilo. En otra realización preferida A es el grupo CN, R¹ es Me, R² es Me, y n es 1, esto es, el compuesto de fórmula general (I) es cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo.

Opcionalmente, el adhesivo de la invención incluye un compuesto de fórmula general (III), ya mencionado, que es un monómero que polimeriza rápidamente debido a que los grupos E y G polarizan la molécula y la hacen susceptible de un ataque nucleófilo. Dicho monómero puede ser sustancialmente exento de olor, tener un bajo olor, o tener olor. En el contexto de la invención, dentro de los monómeros sustancialmente exentos de olor o con bajo olor se incluyen también aquellos monómeros que no son
30 lacrimógenos, y aquéllos cuyos vapores no polimerizan, de modo que no producen depósitos blancos en
35 los sustratos a pegar. Estas características están asociadas con bajas presiones de vapor. Así, por ejemplo, cuando R³ en el compuesto de fórmula general (III) es 2-etilhexilo, furfurilo, ciclohexilo,

ciclohexenilo, trimetilsilimetilo o trimetilsililetilo, el monómero está sustancialmente exento de olor o presenta un bajo olor.

5 En el caso de que el monómero opcional de fórmula general (III) presente cierto olor, la cantidad del mismo no debe influir significativamente sobre la volatilidad global de la composición. La presencia eventual de dicho monómero de fórmula general (III) puede ser deseada por una variedad de razones como , por ejemplo, las siguientes: la incorporación pequeñas cantidades de cianoacrilato de etilo sirve para optimizar el coste o modular la reactividad; la inclusión de cianoacrilato de butilo o de 2-etilhexilo proporciona una mejor capacidad de disolución de componentes adicionales; la reticulación se puede conseguir mediante cianoacrilatos bifuncionales; el ajuste de la temperatura de transición vítrea se puede
10 efectuar mediante la incorporación del cianoacrilato de 2-octilo, y para potenciar la hidrofobicidad se pueden incluir cianoacrilatos de alquilo parcialmente fluorados o sililados. El adhesivo de la invención puede incluir la combinación de dos o más monómeros para ajustar las propiedades aplicativas del mismo.

15 En una realización preferida, en el compuesto de fórmula general (III), E es el grupo CN. En otra realización preferida G es un resto éster carboxílico CO_2R^3 , en donde R^3 se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineal o ramificada, cadena alquílica $\text{C}_1\text{-C}_3$ trimetilsililada, ciclohexilo, ciclohexenilo, y furfurilo, más preferiblemente entre Me, Et, *i*-Pr, Bu, 2-etilhexilo, y 2-octilo

20 En otra realización más preferida, el adhesivo de la invención comprende un compuesto de fórmula general (III) en el que E es el grupo CN, y G es un resto éster carboxílico CO_2R^3 , en donde R^3 se selecciona de entre el grupo formado por Me, Et, *i*-Pr, Bu, 2-etilhexilo, y 2-octilo

Los monómeros que se emplean en el adhesivo de la invención se pueden obtener, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente norteamericana US6245933 y las referencias mencionadas en la misma, o bien con el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP14382127.0.

25 En el adhesivo de la invención, el porcentaje total de monómeros está generalmente comprendido entre el 50% y el 90% en peso, preferiblemente entre el 60% y el 80% en peso, y más preferiblemente entre el 65% y el 75% en peso sobre el peso total de la composición.

Agente tixotrópico

30 El adhesivo de la invención comprende un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas; preferiblemente es aceite de ricino hidrogenado o aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina.

35 El aceite de ricino modificado es preferiblemente el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada más preferiblemente de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, y aún más preferiblemente es 1,2-etanodiamina.

ES 2 759 052 T3

El producto de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una amina es una mezcla compleja que incluye glicéridos y amidas, y se encuentra sustancialmente exento de diamina para evitar problemas de estabilidad en el adhesivo.

5 La incorporación de dicho agente tixotrópico a la composición permite, sorprendentemente, la preparación de un adhesivo con un marcado efecto tixotrópico, sin necesidad de emplear sílice pirogénica hidrofóbica, que presenta una elevada estabilidad, con un bajo contenido de agente estabilizador ácido, incluso en presencia de un agente acelerador.

10 El aceite de ricino hidrogenado procede de una fuente natural, presenta una densidad relativamente elevada, el tamaño de las partículas es grande, y una baja capacidad de absorción. Estas propiedades contrastan con las de la sílice pirogénica hidrofóbica, que tiene una baja densidad aparente, el tamaño de las partículas es pequeño, y una alta capacidad de absorción.

El aceite de ricino hidrogenado está disponible comercialmente en forma micronizada bajo la denominación THIXIN® R (Elementis Specialties), o CRAYVALLAC® ANTISETTLE CVP (Arkema).

15 El aceite de ricino hidrogenado modificado se puede encontrar comercialmente, por ejemplo, bajo la denominación EFKA® RM 1900 o 1920 (BASF) en forma de polvo micronizado con un tamaño medio de partícula comprendido entre 5 y 9 µm; CRAYVALLAC® SF o MT (Arkema), o bajo la denominación THIXATROL® ST (Elementis Specialties), cuando la amina es la 1,2-etanodiamina.

20 En el adhesivo de la invención el agente tixotrópico se selecciona preferiblemente de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, THIXATROL® ST, EFKA® RM 1900 o EFKA® RM 1920, CRAYVALLAC® SF y CRAYVALLAC® MT, y más preferiblemente es EFKA® RM 1900 o EFKA® RM 1920, que resulta bien conocido por el experto en la materia en el campo de los polímeros, como pinturas, barnices y adhesivos.

25 Las poliamidas son agentes tixotrópicos también conocidos por el experto en la materia. Se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación THIXATROL® (Elementis Specialties) y DISPARLON® (Kusumoto Chemicals). Las poliamidas pueden requerir ser activadas, esto es, dispersadas y solvatadas en la composición, por acción del calor antes de proporcionar el efecto tixotrópico. Entre ellas se pueden citar, por ejemplo, las poliamidas THIXATROL® MAX, DISPARLON® 6100, 6200, 6500, 6600, 6650 o 6750. La temperatura de activación es proporcionada por el proveedor de la poliamida, estando comprendida generalmente en un rango comprendido entre 30° C y 100° C. En otros casos, la poliamida
30 se encuentra preactivada o bien pueden estar preactivadas y se pueden dispersar directamente en la composición, y no requieren la acción de calor para conferir tixotropía la sistema. Entre ellas se pueden citar, por ejemplo, DISPARLON® A603-20x, A650-20X, A670-20M, A671-EZ, 6900-20X, o F-9030.

35 El agente tixotrópico está presente entre el 0,25% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 2,5% y el 8% en peso, y aún más preferiblemente entre el 3% y el 6% en peso sobre el peso total de la composición.

Agente acelerador

El adhesivo de la invención incluye un agente acelerador que mejora la adhesión del adhesivo entre los sustratos. La presencia del agente acelerador resulta recomendable en el caso de sustratos porosos o desactivantes, tales como algunos tipos de madera, cuero, corcho, papel, cartón y similares.

- 5 Los agentes aceleradores son bien conocidos en el estado de la técnica y son descritos, por ejemplo, en las patentes norteamericanas US4171416, US4837260, US4980086 y US4906317. Los agentes aceleradores apropiados para el adhesivo de la presente invención se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por éteres corona, como, por ejemplo, éter 18-corona-6 y éter dibenzo-18-corona-6; éteres corona sililados; ésteres tetra-*t*-butilo de calixarenos; y éteres dimetílicos de PEG 400, PEG 500, 10 PEG 600 y PEG 1000; más preferiblemente es un éter corona, aún más preferiblemente se selecciona entre éter 18-corona-6, y dibenzo-18-corona-6; y aún más preferiblemente es dibenzo-18-corona-6.

Estos agentes aceleradores son bien conocidos por el experto en la materia y se encuentran disponibles comercialmente. Por ejemplo, los éteres corona y los ésteres tetra-*t*-butilo de calixarenos a través de la compañía Alfa Aesar, y los éteres dimetílicos de PEG a través de la compañía Sigma Aldrich.

- 15 El agente acelerador se encuentra habitualmente entre el 0,05% y el 0,2% en peso sobre el peso total de la composición. Cuando el agente acelerador es el dibenzo-18-corona-6, éste se encuentra generalmente presente entre el 0,08% y el 0,2% en peso, preferiblemente entre el 0,1% y el 0,15% en peso sobre el peso total de la composición; y cuando el agente acelerador es el 18-corona-6, éste se encuentra generalmente presente entre el 0,05% y el 0,15% en peso, preferiblemente entre el 0,07% y el 0,1% en 20 peso sobre el peso total de la composición.

Agente plastificante

El adhesivo de la invención comprende un agente plastificante.

- En la solicitud de patente internacional WO-A-2010/046412 se han descrito plastificantes apropiados para ser empleados en composiciones que contienen cianoacrilatos. Entre ellos se pueden mencionar: 25 acetatos como la triacetina; ftalatos, como el ftalato de dioctilo; trimelitatos, como el trimelitato de trioctilo; adipatos, como el adipato de dimetilo; y benzoatos, como el dibenzoato de dietilenglicol.

- Los plastificantes para ser empleados en el adhesivo de la invención se seleccionan de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₄ con alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, o pentaeritritol, opcionalmente 30 etoxilados, preferiblemente de entre acetatos de alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo, opcionalmente etoxilados, y más preferiblemente acetatos de alcoholes alquílicos C₂-C₃ con 2-3 grupos hidroxilo, como, por ejemplo, triacetato de glicerina o diacetato de etilenglicol.

Preferiblemente el agente plastificante se selecciona entre triacetina y acetato de etilenglicol.

- El agente plastificante se encuentra habitualmente en un porcentaje comprendido entre el 8% y el 25% en 35 peso, preferiblemente entre el 10% y el 18% en peso sobre el peso total de la composición.

Eventualmente, el agente plastificante puede ser sustituido en el adhesivo por el empleo de un monómero de fórmula general (III) que esté plastificado internamente como, por ejemplo, el cianoacrilato de 2-etilhexilo.

Agente estabilizador

5 El adhesivo de la invención comprende un agente estabilizador que se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizadores radicalarios, agentes estabilizadores ácidos, y mezclas de los mismos. Los estabilizadores radicalarios contribuyen a prevenir la polimerización prematura debido a mecanismos radicalarios, mientras que los estabilizadores ácidos, también denominados aniónicos, contribuyen a prevenir la polimerización prematura del adhesivo debido a mecanismos aniónicos. Entre
10 los estabilizadores ácidos se encuentran los que estabilizan en fase vapor para evitar la polimerización del monómero en el espacio vacío de los envases.

Los agentes estabilizadores radicalarios son inhibidores de la polimerización radicalaria, y se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por 4-metoxifenol, hidroquinona, monometil éter de la hidroquinona, éter butílico del hidroxitolueno, éter butílico del hidroxianisol, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-
15 metilfenol), y mezclas de los mismos; más preferiblemente entre monometil éter de la hidroquinona, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos.

En el adhesivo de la invención, el contenido del agente estabilizador radicalario está generalmente comprendido entre el 0,03% y el 0,7% en peso. En el caso de emplear el monometil éter de la hidroquinona, éste se emplea preferiblemente entre el 0,03% y el 0,07% en peso, más preferiblemente
20 entre el 0,04% y el 0,06% en peso sobre el peso total de la composición, y el 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol) se emplea preferiblemente entre el 0,3% y el 0,7% en peso, y más preferiblemente entre el 0,4% y el 0,6% en peso sobre el peso total de la composición.

Los agentes estabilizadores ácidos son inhibidores de la polimerización aniónica, y se seleccionan de entre el grupo formado por ácidos de Bronsted, ácidos de Lewis, y sus mezclas. Los agentes
25 estabilizadores ácidos se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluensulfónico, anhídrido del ácido *p*-toluensulfónico, trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, y mezclas de los mismos, más preferiblemente entre complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, y mezclas de los mismos, y todavía más preferiblemente es trifluoruro de boro-eterato, solo o en combinación con dióxido de azufre.

30 En el adhesivo de la invención, el contenido del agente estabilizador ácido está generalmente comprendido entre el 0,0004% y el 0,0035% en peso, equivalente a 4 y a 35 ppm respectivamente, y preferiblemente entre el 0,0005% y el 0,0027% en peso, equivalente a 5 y a 27 ppm respectivamente.

En una realización especialmente preferida del adhesivo, el agente estabilizador es una combinación de complejo trifluoruro de boro-eterato, solo o en combinación con dióxido de azufre, como agente
35 estabilizador ácido, y monometil éter de la hidroquinona, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol) o mezclas de los mismos, como agente estabilizador radicalario; siendo más preferida la combinación de entre el 0,0004% y el 0,001% en peso, equivalente a 4 y a 10 ppm respectivamente, más preferiblemente entre el 0,0005% y el 0,0007% en peso, equivalente a 5 y a 7 ppm respectivamente, de complejo trifluoruro de boro-eterato sobre el peso total de la composición, opcionalmente combinado con entre el

0,0008% y el 0,0025% en peso, equivalente a 8 y a 25 pm respectivamente, preferiblemente entre el 0,0015% y el 0,0020% en peso, equivalente a 15 y a 20 ppm respectivamente, de dióxido de azufre sobre el peso total de la composición, como agente estabilizador ácido, y entre el 0,03% y el 0,07% en peso, más preferiblemente entre el 0,04% y el 0,06% en peso de monometil éter de la hidroquinona, entre el 0,3% y el 0,7% en peso, preferiblemente entre el 0,4% y el 0,6% en peso 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol)sobre el peso total de la composición, o mezclas de ambos, como agente estabilizador radicalario.

Componentes adicionales

El adhesivo de la invención comprende habitualmente uno o más componentes adicionales como, por ejemplo, un espesante, una carga, y un promotor de adhesión. Preferiblemente comprende un espesante, y más preferiblemente incluye además un promotor de adhesión y/o una carga.

Un agente espesante apropiado para el adhesivo de la invención puede seleccionarse de entre aquéllos que son compatibles con los monómeros que contiene. Entre ellos se pueden mencionar poli(met)acrilatos, polímeros de celulosa acilada, por ejemplo acetato de celulosa, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, polivinilpirrolidonas, polioxilatos, policaprolactonas, policianoacrilatos, copolímeros de acetato de vinilo, por ejemplo, con cloruro de vinilo, copolímeros de (met)acrilatos con butadieno y estireno, copolímeros de cloruro de vinilo y acrilonitrilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poli[butilenterftalato-co-polietilenglicolterftalato] y copolímeros de ácido láctico y caprolactona.

Estos agentes espesantes son bien conocidos por el experto en la materia y han sido descritos en el estado de la técnica. Así, por ejemplo, los poli(met)acrilatos en las patentes norteamericanas US3282773, US3572841 y US3692752; los copolímeros de (met)acrilatos con butadieno y estireno, y los copolímeros de cloruro de vinilo y acrilonitrilo en la patente norteamericana US4102945; los polioxilatos (poliésteres del ácido oxálico), las policaprolactonas y los copolímeros de ácido láctico y caprolactona en la solicitud de patente internacional WO-A-01/12243; el polímero poli[butilenterftalato-co-polietilenglicolterftalato] en la solicitud de patente internacional WO-A-2007/049258, los policianoacrilatos en la patente norteamericana US2794788; los polímeros de celulosa acilada en la patente norteamericana US3699127, y copolímeros de acetato de vinilo y cloruro de vinilo en la solicitud de patente internacional WO-A-2004/061030.

Preferiblemente, en el adhesivo de la invención el agente espesante se selecciona de entre el grupo formado por poli(met)acrilatos, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, copolímeros de acetato de vinilo, y polímeros de celulosa acilada; más preferiblemente es un poli(met)acrilato, aún más preferiblemente es polimetacrilato de metilo, y todavía más preferiblemente es polimetacrilato de metilo con un peso molecular medio comprendido entre 400.000 y 500.000

El agente espesante debe ser seco y sustancialmente exento de peróxidos para evitar una polimerización prematura del monómero, tal como se describe en la solicitud de patente europea EP-A-0323720.

El agente espesante se encuentra habitualmente en un porcentaje comprendido entre el 4% y el 12% en peso, preferiblemente entre el 6 y el 8% en peso sobre el peso total de la composición.

El adhesivo de la invención puede incluir adicionalmente un agente promotor de adhesión para vidrio, plásticos y/o metal como, por ejemplo, compuestos alcoxisilanos, un ácido o un anhídrido carboxílico aromático o un ácido acrílico α -sustituido, opcionalmente en forma de anhídrido. Entre los ácidos y anhídridos se pueden mencionar el ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido piromelítico, dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, y ácido 3-buten-1,2,3-tricarboxílico. Habitualmente el contenido de ácido carboxílico aromático en el adhesivo se encuentra comprendido entre el 0,04% y el 0,1% en peso sobre el peso total de la composición.

También puede incluir además una carga como, por ejemplo, polietileno de baja densidad en polvo, fluoruro de polivinilideno (PVDF), o politetrafluoroetileno (PTFE). Habitualmente el contenido de carga en el adhesivo se encuentra comprendido entre el 2% y el 5% en peso sobre el peso total de la composición.

Un adhesivo particularmente preferido comprende:

- entre el 50% y el 90% en peso del compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con el compuesto de fórmula general (III), siendo el compuesto de fórmula general (I) preferiblemente seleccionado de entre cianoacrilato de 2-etoxietilo, cianoacrilato de 2-metoxietilo, y cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo,
- entre el 0,25% y el 10% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas, en donde el aceite de ricino modificado es preferiblemente el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada más preferiblemente de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, y aún más preferiblemente es 1,2-etanodiamina,
- entre el 0,05% y el 0,2% en peso de un agente acelerador, preferiblemente un éter corona, más preferiblemente seleccionado de entre el grupo formado por éter 18-dibenzocorona-6 y éter 18-corona-6,
- entre el 4% y el 12% en peso de un espesante, preferiblemente polimetacrilato de metilo, más preferiblemente con un peso molecular medio comprendido entre 400.000 y 500.000,
- entre el 8% y el 25% de un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C_2 - C_4 con alcoholes alquílicos C_2 - C_5 con 2-4 grupos hidroxilo, preferiblemente seleccionado de entre triacetato de glicerina y diacetato de etilenglicol,
- entre el 0,03% y el 0,7% en peso de un agente estabilizador radicalario, preferiblemente seleccionado de entre el monometil éter de la hidroquinona, el 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos,
- entre el 0,0004% y el 0,0035% en peso, equivalente a 4 y a 35 ppm respectivamente, de un agente estabilizador ácido, preferiblemente el complejo BF_3 .eterato, opcionalmente en combinación con dióxido de azufre,

y está substancialmente exento de sílice.

Opcionalmente el adhesivo comprende además un compuesto de fórmula general (III), tal como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente E es el grupo CN. En otra realización preferida G es un resto éster carboxílico CO_2R^3 , en donde R^3 se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C_2 -
5 C_{18} lineal o ramificada, cadena alquílica C_1 - C_3 trimetilsililada, ciclohexilo, ciclohexenilo, y furfurilo, más preferiblemente entre Me, Et, *i*-Pr, Bu, 2-etilhexilo, y 2-octilo.

Opcionalmente el adhesivo de la invención comprende además una carga y/o un promotor de adhesión.

Sorprendentemente se ha encontrado que la inclusión de un agente tixotrópico orgánico en un adhesivo que comprende un monómero de polimerización rápida de fórmula general (I) permite la preparación de
10 un adhesivo tixotrópico en forma de gel con una buena estabilidad al calor, apropiado para múltiples tipos de superficies, incluyendo lisas y porosas, como, por ejemplo, papel, cartón, tejidos, poliestireno expandido, madera, o cuero, y para ser aplicado en diferentes orientaciones, con un bajo contenido en agentes estabilizadores ácidos, lo que permite una mayor rapidez en la unión de los sustratos. Además, al
15 tratarse de monómeros que contienen un éster de alcoxilalquilo, el adhesivo no es lacrimógeno, no es irritante, y no polimerizan los vapores.

Por ello, forma parte del objeto de la invención la utilización del adhesivo de la invención como adhesivo universal para el pegado de sustratos, lisos y porosos, en cualquier orientación. Dada su viscosidad y comportamiento tixotrópico, el adhesivo de la invención también puede utilizarse para el pegado de sustratos desiguales, así como para rellenar pequeños huecos o muescas en o entre los sustratos a unir.

20 Procedimiento de preparación

El procedimiento habitual para preparar el adhesivo de la invención comprende una primera etapa en la que se mezclan el estabilizador radicalario, el estabilizador ácido y el promotor de adhesión, si se encuentra presente, con el monómero de fórmula general (I). La mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 50° C y 75° C, preferiblemente 65° C, y se añade el agente espesante seco y exento
25 de peróxidos. La mezcla se mantiene bajo agitación habitualmente durante un período comprendido entre 60 y 90 min hasta disolución completa del polímero.

Separadamente se mezcla el agente tixotrópico orgánico con el agente plastificante. Eventualmente, cuando el agente tixotrópico orgánico es una poliamida, se efectúa un lavado de ésta con una solución diluida de ácido metanosulfónico en acetona al 1% en peso/peso, se enjuaga con acetona, y se seca. A
30 continuación se incorpora el agente acelerador a dicha mezcla, y la misma se añade a la mezcla con el monómero preparada anteriormente, mientras se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez llegada a esta temperatura se añade eventualmente el estabilizador ácido en fase vapor, y el adhesivo se guarda, por ejemplo, en frascos cerrados de polietileno de alta densidad.

El experto en la materia puede incluir variaciones en dicho procedimiento en función de las características
35 particulares de los diferentes componentes empleados en el adhesivo.

Ensayos de aplicación

Se pueden efectuar determinaciones de viscosidad en un reómetro a diferentes velocidades para determinar el índice de tixotropía del adhesivo de la invención, mediante métodos bien conocidos por el experto en la materia.

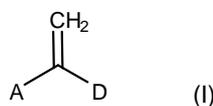
- 5 Se pueden efectuar ensayos aplicativos del adhesivo de la invención, por ejemplo, aplicando una cantidad determinada de adhesivo a un sustrato y ensamblando encima un segundo sustrato idéntico. Los dos sustratos se sujetan con clips y se pone en marcha el cronómetro. En el contexto de la invención, el tiempo de fijación es el tiempo mínimo necesario para que la unión de los dos sustratos, libre de clips, pueda mantener un peso de 3 kg durante un mínimo de 10 segundos en orientación vertical sin romperse.
- 10 Cada ensayo se repite habitualmente un mínimo de 3 veces.

También se pueden efectuar ensayos de estabilidad acelerada, por ejemplo, sometiendo una muestra del adhesivo en un tubo cerrado de aluminio a temperatura elevada, por ejemplo, comprendida entre 80° C y 85° C, durante un período de tiempo específico, por ejemplo, entre 2 y 5 días, y comparar el incremento de la viscosidad y el tiempo de fijación con respecto a la muestra que no ha sido sometida al ensayo.

- 15 La invención incluye las siguientes realizaciones:

1.- Adhesivo caracterizado porque comprende:

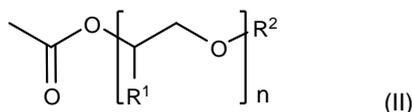
- 1) un compuesto de fórmula general (I)



en donde

- 20 A se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO₂Me y CO₂Et, y

D es un grupo definido por la fórmula general (II)



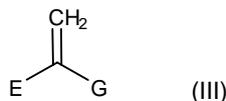
en donde

- 25 R¹ se selecciona de entre el grupo formado por H y Me,

R² se selecciona de entre el grupo formado por Si(Me)₃, y una cadena alquílica C₁-C₆ lineal o ramificada, y

n está comprendido entre 1 y 3,

opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III)



en donde

E se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO₂Me y CO₂Et, y

- 5 G es un resto éster carboxílico CO₂R³, en donde R³ se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C₁-C₁₈ lineal o ramificada, cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada, alilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, resto cianoacrilato, resto metacrilato y resto acrilato.
- 10 2) un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas,
- 3) un agente acelerador,
- 4) un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₄ con alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo,
- 15 5) un agente estabilizador, y
- está substancialmente exento de sílice.

2.- Adhesivo según la realización 1, caracterizado porque el grupo A es el grupo CN.

3.- Adhesivo según las realizaciones 1 o 2, caracterizado porque R¹ es H, R² es Me o Et, y n es 1.

- 4.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende un compuesto de fórmula general (III), en donde E es el grupo CN, y R³ se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C₂-C₁₈ lineal o ramificada, cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada, ciclohexilo, ciclohexenilo, y furfurilo.
- 20

- 5.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 4, caracterizado porque el porcentaje total del compuesto de fórmula general (I) y del compuesto de fórmula general (III) está comprendido entre el 50% y el 90% en peso sobre el peso total de la composición.
- 25

6.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente tixotrópico es el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada de entre 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina.

- 7.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente tixotrópico está presente entre el 0,25% y el 10% en peso sobre el peso total de la composición.
- 30

ES 2 759 052 T3

- 8.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 7, caracterizado porque el agente acelerador se selecciona de entre el grupo formado por éteres corona; éteres corona sililados; éteres tetra-*t*-butilo de calixarenos; y éteres dimetílicos de PEG 400, PEG 500, PEG 600 y PEG 1000.
- 5 9.- Adhesivo según la realización 8, caracterizado porque el agente acelerador se selecciona de entre el grupo formado por éter 18-corona-6 y éter dibenzo-18-corona-6.
- 10.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 9, caracterizado porque el agente acelerador se encuentra entre el 0,05% y el 0,2% en peso sobre el peso total de la composición.
- 10 11.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 10, caracterizado porque el agente plastificante se selecciona de entre el grupo formado por acetatos de alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo.
- 12.- Adhesivo según la realización 12, caracterizado porque el agente plastificante se encuentra entre el 8% y el 25% en peso sobre el peso total de la composición.
- 15 13.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 12, caracterizado porque el agente estabilizador que se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizadores radicalarios, agentes estabilizadores ácidos, y mezclas de los mismos.
- 14.- Adhesivo según la realización 13, caracterizado porque el agente estabilizador radicalario se selecciona de entre el grupo formado por 4-metoxifenol, hidroquinona, monometil éter de la hidroquinona, éter butílico del hidroxitolueno, éter butílico del hidroxianisol, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos.
- 20 15.- Adhesivo según la realización 13, caracterizado porque el agente estabilizador ácido se selecciona de entre el grupo formado por ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluensulfónico, anhídrido del ácido *p*-toluensulfónico, trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, y mezclas de los mismos.
- 25 16.- Adhesivo según la realización 13, caracterizado porque el agente estabilizador radicalario está presente entre el 0,03% y el 0,7% en peso sobre el peso total de la composición, y el agente estabilizador ácido está presente entre el 0,0004% y el 0,0035% en peso sobre el peso total de la composición.
- 17.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 16, caracterizado porque comprende adicionalmente un espesante, un promotor de adhesión y/o una carga.
- 30 18.- Adhesivo según la realización 17, caracterizado porque el espesante se selecciona de entre el grupo formado por poli(met)acrilatos, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, copolímeros de acetato de vinilo, y polímeros de celulosa acilada.
- 19.- Adhesivo según la realización 18, caracterizado porque el espesante es polimetacrilato de metilo.
- 20.- Adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 19, caracterizado porque el espesante se encuentra entre el 4% y el 12% en peso sobre el peso total de la composición.

21.- Adhesivo según la realización 17, caracterizado porque adicionalmente comprende un promotor de adhesión.

22.- Adhesivo según las realizaciones 17 o 21, caracterizado porque adicionalmente comprende una carga.

5 23.- Adhesivo según la realización 1, caracterizado porque comprende:

- entre el 50% y el 90% en peso del compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con el compuesto de fórmula general (III),
- entre el 0,25% y el 10% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas,
- 10 – entre el 0,05% y el 0,2% en peso de un agente acelerador,
- entre el 4% y el 12% en peso de un espesante,
- entre el 8% y el 25% de un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₄ con alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo,
- 15 – entre el 0,03% y el 0,7% en peso de un agente estabilizador radicalario,
- entre el 0,0004% y el 0,0035% en peso, equivalente a 4 y a 35 ppm respectivamente, de un agente estabilizador ácido,

y está substancialmente exento de sílice.

24.- Adhesivo según la realización 23, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I), se
20 selecciona de entre cianoacrilato de 2-etoxietilo, cianoacrilato de 2-metoxietilo, y cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo; el agente tixotrópico es el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, ; el agente acelerante es un éter corona seleccionado de entre el grupo formado por éter 18-dibenzocorona-6 y éter 18-corona-6; el espesante es polimetacrilato de metilo;
25 el agente plastificante se selecciona de entre triacetato de glicerina y diacetato de etilenglicol; el agente estabilizador radicalario, se selecciona de entre el monometil éter de la hidroquinona, el 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos; y el agente estabilizador ácido, es el complejo BF₃.eterato, opcionalmente en combinación con dióxido de azufre.

25.- Utilización del adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 24 como adhesivo universal para el
30 pegado de sustratos, lisos y porosos, en cualquier orientación.

A continuación, se proporcionan varios ejemplos a modo ilustrativo aunque no limitativo de la invención.

EjemplosEjemplo 1: Preparación de un adhesivo en forma de gel

Se preparó un adhesivo en forma de gel con los componentes que figuran en la Tabla I:

TABLA I

Componente	Función	% en peso
Cianoacrilato de 2-metoxietilo (MECA)	Monómero	71,3445
Polimetilmetacrilato (Degacryl® M449, Evonik)	Espesante	8
Triacetato de glicerina	Plastificante	14
Aceite de ricino hidrogenado modificado (RM1920, BASF)	Agente tixotrópico orgánico	6
Éter 18-dibenzocorona-6	Acelerador	0,1
2-Metoxihidroquinona (MEHQ)	Estabilizador radicalario	0,05
2,2'-Metilénbis(6- <i>tert</i> -butil-4-metilfenol) (MBETBP)	Estabilizador radicalario	0,5
Trifluoruro de boro dietil eterato ($\geq 46.3\%$ BF ₃)	Estabilizador ácido	0,001
Dióxido de azufre	Estabilizador de fase vapor	0,002
Ácido trimelítico	Promotor de adhesión sobre metal	0,0025

5

El procedimiento para preparar dicho gel consistió en añadir los estabilizadores radicalarios, el estabilizador aniónico y el promotor de adhesión al monómero MECA. La mezcla se calentó a 65° C y se añadió el PMMA exento de peróxidos. Se mantuvo bajo agitación durante un período comprendido entre 60 y 90 min hasta disolución completa del polímero.

ES 2 759 052 T3

En un agitador centrífugo de alta velocidad (Modelo ARE-350, Thinky, EE.UU.) se mezcló el agente tixotrópico orgánico con el triacetato de glicerina. A continuación se incorporó el éter corona a dicha mezcla, y la misma se añadió a la mezcla de monómeros preparada anteriormente, mientras se dejó enfriar desde 65° C a temperatura ambiente. Una vez llegada a esta temperatura se añadió el dióxido de azufre. La composición se guardó en frascos cerrados de polietileno de alta densidad.

El adhesivo obtenido se sometió a un análisis reológico, a un ensayo de estabilidad y a ensayos aplicativos, tal como se describe en el Ejemplo 4.

Ejemplo 2: Preparación de un adhesivo en forma de gel

Se preparó un adhesivo en forma de gel con los componentes que figuran en la Tabla II:

10

TABLA II

Componente	Función	% en peso
Cianoacrilato de 2-metoxietilo (MECA)	Monómero	71,3445
Polimetilmetacrilato (Degacryl® M449, Evonik)	Espesante	8
Triacetato de glicerina	Plastificante	17
Aceite de ricino hidrogenado modificado (RM1920, BASF)	Agente tixotrópico orgánico	3
Éter 18-dibenzocorona-6	Acelerador	0,1
2-Metoxihidroquinona (MEHQ)	Estabilizador radicalario	0,05
2,2'-Metilbis(6- <i>tert</i> -butil-4-metilfenol) (MBETBP)	Estabilizador radicalario	0,5
Trifluoruro de boro dietil eterato ($\geq 46.3\%$ BF ₃)	Estabilizador aniónico	0,001
Dióxido de azufre	Estabilizador de fase vapor	0,002
Ácido trimelítico	Promotor de adhesión sobre metal	0,0025

El procedimiento para preparar dicho adhesivo coincidió substancialmente con el empleado en el Ejemplo 1. El adhesivo obtenido se sometió a un análisis reológico, a un ensayo de estabilidad y a ensayos aplicativos, tal como se describe en el Ejemplo 4.

Ejemplo 3: Preparación de un adhesivo en forma de gel

- 5 Se preparó un adhesivo en forma de gel con los componentes que figuran en la Tabla III:

TABLA III

Componente	Función	% en peso
Cianoacrilato de 2-metoxietilo (MECA)	Monómero	76,087
Polimetilmetacrilato (Degacryl® M449, Evonik)	Espesante	6
Triacetato de glicerina	Plastificante	11,31
Aceite de ricino hidrogenado modificado (RM1920, BASF)	Agente tixotrópico orgánico	3
Éter 18-dibenzocorona-6	Acelerador	0,05
2-Metoxihidroquinona (MEHQ)	Estabilizador radicalario	0,05
2,2'-Metilénbis(6- <i>tert</i> -butil-4-metilfenol) (MBETBP)	Estabilizador radicalario	0,5
Trifluoruro de boro dietil eterato ($\geq 46.3\%$ BF ₃)	Estabilizador aniónico	0,001
Dióxido de azufre	Estabilizador de fase vapor	0,002

- 10 El procedimiento para preparar dicho adhesivo coincidió substancialmente con el empleado en el Ejemplo 1. El adhesivo obtenido se sometió a un análisis reológico, a un ensayo de estabilidad y a ensayos aplicativos, tal como se describe en el Ejemplo 4.

Ejemplo 4: Ensayos aplicativos

Los ensayos aplicativos de los adhesivos de la invención se efectuaron aplicando una única gota con un volumen aproximado de 100 µL a un sustrato y ensamblando encima un segundo sustrato idéntico. Los

ES 2 759 052 T3

dos sustratos se sujetaron con clips y se puso en marcha el cronómetro. El tiempo de fijación fue el tiempo mínimo necesario para que la unión de los dos sustratos, libre de clips, pudiera mantener un peso de 3 kg durante un mínimo de 10 segundos en orientación vertical sin romperse. Cada ensayo se repitió un mínimo de 3 veces.

- 5 La medición de la viscosidad se efectuó empleando un TA Instruments Reometer DHR a una temperatura de 25° C.

- Los ensayos de estabilidad se efectuaron llenando tubos de aluminio (grado cianoacrilato) con 3 g del adhesivo de la invención, que se sellaron y colocaron en un horno en posición vertical a una temperatura de 82° C durante un período de 3 días. La viscosidad y el tiempo de fijación se determinaron antes y después de la exposición de 3 días a dicha temperatura. Los adhesivos que fueron considerados estables mostraron incrementos inferiores o iguales al 20% del tiempo de fijación, y menos de 1,5 veces de aumento de la viscosidad con respecto a la muestra no sometida al ensayo acelerado de estabilidad.
- 10

Los ensayos efectuados con los adhesivos preparados en los ejemplos 1 a 3 se muestran en la Tabla IV:

TABLA IV

Ejemplo	Tiempo de fijación (s)			(H) Viscosidad @ 3,14 rad/s y 25° C (Pa.s)	(L) Viscosidad @ 31,4 rad/s y 25° C (Pa.s)	Indice de tixotropía (H/L)	Estabilidad 82° C (3 días)
	Haya	PC	Acero dulce				
1	30	60	30	171,80	48,62	3,53	Estable
2	45	90	30	25,14	8,94	2,81	Estable
3	120	120-135	45-60	43,93	7,68	5,72	Estable
PC = policarbonato							

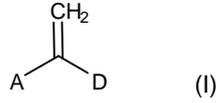
15

- Se puede observar que los tiempos de fijación del adhesivo de la invención sobre diferentes sustratos son apropiados para un adhesivo de pegado rápido, si bien permite la corrección de la posición de los sustratos, por ejemplo, mediante el ajuste de la cantidad de agente acelerador (comparar ejemplos 1 y 2 con el ejemplo 3), y aplicación universal. También se puede observar que el índice de tixotropía es elevado, de modo que el adhesivo tiene una apariencia de gel que fluidifica en el momento de aplicación. Dicho efecto tixotrópico permite la aplicación en superficies verticales y en techos sin que se descuelgue el adhesivo.
- 20

REIVINDICACIONES

1.- Adhesivo caracterizado porque comprende:

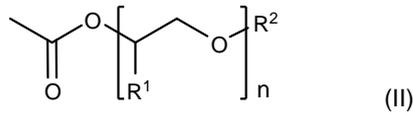
- 1) un compuesto de fórmula general (I)



5 en donde

A se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO₂Me y CO₂Et, y

D es un grupo definido por la fórmula general (II)



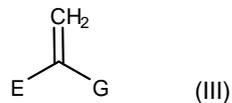
10 en donde

R¹ se selecciona de entre el grupo formado por H y Me,

R² se selecciona de entre el grupo formado por Si(Me₃)₃, y una cadena alquílica C₁-C₆ lineal o ramificada, y

n está comprendido entre 1 y 3,

15 opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III)



en donde

E se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO₂Me y CO₂Et, y

20

G es un resto éster carboxílico CO₂R³, en donde R³ se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C₁-C₁₈ lineal o ramificada, cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada, alilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, resto cianoacrilato, resto metacrilato y resto acrilato.

- 2) un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas,
- 3) un agente acelerador,
- 4) un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₄ con alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo,
- 5) un agente estabilizador, y
- está substancialmente exento de sílice.

- 2.- Adhesivo según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo A es el grupo CN.
- 3.- Adhesivo según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque R¹ es H, R² es Me o Et, y n es 1.
- 10 4.- Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende un compuesto de fórmula general (III), en donde E es el grupo CN, y R³ se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C₁-C₁₈ lineal o ramificada, cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada, ciclohexilo, ciclohexenilo, y furfurilo.
- 15 5.- Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente tixotrópico es el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada de entre 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina.
- 6.- Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente acelerador se selecciona de entre el grupo formado por éteres corona; éteres corona sililados; ésteres tetra-*t*-butilo de calixarenos; y éteres dimetílicos de PEG 400, PEG 500, PEG 600 y PEG 1000.
- 20 7.- Adhesivo según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente acelerador se selecciona de entre el grupo formado por éter 18-corona-6 y éter dibenzo-18-corona-6.
- 8.- Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el agente plastificante se selecciona de entre el grupo formado por acetatos de alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo.
- 25 9.- Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el agente estabilizador que se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizadores radicalarios, agentes estabilizadores ácidos, y mezclas de los mismos.
- 10.- Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende adicionalmente un espesante, un promotor de adhesión y/o una carga.
- 30 11.- Adhesivo según la reivindicación 10, caracterizado porque el espesante se selecciona de entre el grupo formado por poli(met)acrilatos, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, copolímeros de acetato de vinilo, y polímeros de celulosa acilada.

12.- Adhesivo según la reivindicación 11, caracterizado porque el espesante es polimetacrilato de metilo.

13.- Adhesivo según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:

- entre el 50% y el 90% en peso del compuesto de fórmula general (I),
- entre el 0,25% y el 10% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas,
- entre el 0,05% y el 0,2% en peso de un agente acelerador,
- entre el 4% y el 12% en peso de un espesante,
- entre el 8% y el 25% de un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₄ con alcoholes alquílicos C₂-C₅ con 2-4 grupos hidroxilo,
- entre el 0,03% y el 0,7% en peso de un agente estabilizador radicalario,
- entre el 0,0004% y el 0,0035% en peso, equivalente a 4 y a 35 ppm respectivamente, de un agente estabilizador ácido,

y está substancialmente exento de sílice.

14.- Adhesivo según la reivindicación 13, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I), se selecciona de entre cianoacrilato de 2-etoxietilo, cianoacrilato de 2-metoxietilo y cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo; el agente tixotrópico es el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina; el agente acelerante es un éter corona seleccionado de entre el grupo formado por éter 18-dibenzocorona-6 y éter 18-corona-6; el espesante es polimetacrilato de metilo; el agente plastificante se selecciona de entre triacetato de glicerina y diacetato de etilenglicol; el agente estabilizador radicalario, se selecciona de entre el monometil éter de la hidroquinona, el 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos; y el agente estabilizador ácido, es el complejo BF₃.eterato, opcionalmente en combinación con dióxido de azufre.

15.- Utilización del adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 como adhesivo universal para el pegado de sustratos, lisos y porosos, en cualquier orientación.