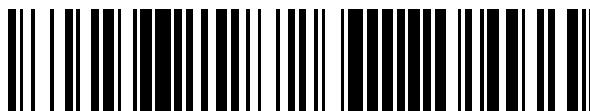


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 767**

51 Int. Cl.:

C07D 209/08 (2006.01)

C07D 215/06 (2006.01)

C07C 211/48 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2015 PCT/US2015/053068**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16054124**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2015 E 15845857 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3201266**

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

30 Prioridad:

01.10.2014 US 201462058201 P

03.04.2015 US 201562142606 P

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

23.06.2020

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

KLEMARCZYK, PHILIP T.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 768 767 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles

5 Antecedentes

Campo

10 Se proporcionan aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles, tales como adhesivos y sellantes, y que se definen con referencia a los compuestos mostrados en la estructura I



15 en la que A es CH₂ o bencilo, R es alquilo C₁₋₁₀, R' es H o alquilo C₁₋₁₀, o R y R' tomados juntos pueden formar un anillo de cuatro a siete miembros condensado con el anillo benceno, R'' es opcional, pero cuando R'' está presente, R'' es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo o haloalquilo, y EWG es un grupo de retirada de electrones seleccionado entre el grupo que consiste en nitro, nitrilo, carboxilato y trihaloalquilo.

20 Breve descripción de la tecnología relacionada

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

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

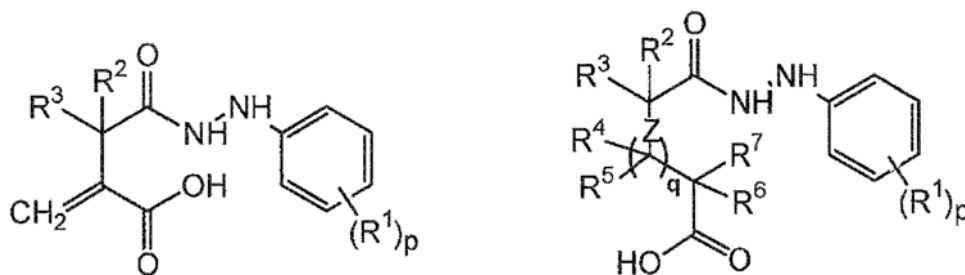
35 Las composiciones deseables anaerobias que inducen el endurecimiento para inducir y acelerar el endurecimiento pueden incluir uno o más de sacarina, toluidinas, tales como N,N-dietil-p-toluidina ("DE-p-T") y N,N-dimetil-o-toluidina ("DM-o-T"), y acetil fenilhidrazina ("APH") con ácido maleico. Véase por ejemplo, Las patentes de Estados Unidos N.º 3.218.305 (Kriebel), 4.180.640 (Melody), 4.287.330 (Rich) y 4.321.349 (Rich).

40 La sacarina y la APH se usan como componentes aceleradores del endurecimiento convencionales en sistemas de endurecimiento de adhesivos anaerobios. De hecho, muchos de los productos adhesivos anaerobios de la marca LOCTITE disponibles actualmente de Henkel Corporation usan solo sacarina o tanto sacarina como APH. Estos productos químicos han sido sometidos a escrutinio en determinadas partes del mundo, y por tanto se han realizado esfuerzos para identificar candidatos como sustitutos.

45 Los ejemplos de otros agentes endurecedores para adhesivos anaerobio incluyen tiocaprolactama [por ejemplo, Patente de Estados Unidos N.º 5.411.988] y tioureas [por ejemplo, Patente de Estados Unidos N.º 3.970.505 (Hauser) (tetrametil tiourea), Documentos de patente alemana N.º DE 1 817 989 (alquil tioureas y N,N'-diciclohexil tiourea) y 2 806 701 (etileno tiourea), y el documento de Patente japonesa N.º JP 07-308.757 (acilo, alquilo, alquilideno, alqueno y alquil tioureas)], algunas de estas últimas se habían utilizado comercialmente hasta hace aproximadamente veinte años.

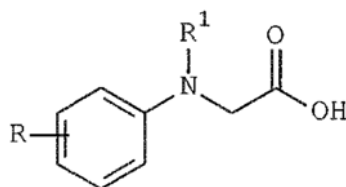
50 También se ha demostrado que los tritriaza pentalenos son eficaces como agentes endurecedores para composiciones adhesivas anaerobias. La adición de estos materiales en los adhesivos anaerobios como sustitutos de los agentes endurecedores convencionales (tales como APH) proporciona sorprendentemente al menos velocidades de endurecimiento y propiedades físicas comparables para los productos de reacción formados a partir de los mismos. Véase la Patente de Estados Unidos N.º 6.583.289 (McArdle).

55 La Patente de Estados Unidos N.º 6.835.762 (Klemarczyk) proporciona una composición endurecible anaerobia basada en un componente de (met)acrilato con una composición inductora de endurecimiento anaerobia sustancialmente exenta de acetil fenilhidrazina y ácido maleico y un compuesto acelerador del endurecimiento anaerobio que tiene el engarce -C(=O)-NH-NH- y un grupo de ácido orgánico en la misma molécula, con la condición de que el compuesto anaerobio acelerador del endurecimiento excluya 1-(2-carboxiacriloil)-2-fenilhidrazina. El acelerador anaerobio del endurecimiento está abarcado por:



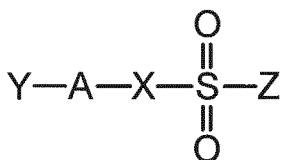
5 donde R¹-R⁷ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y C₁₋₄; Z es un enlace sencillo carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono; q es 0 o 1; y p está entre 1 y 5, son ejemplos de los mismos, 3-carboxiacrilóil fenilhidrazina, metil-3-carboxiacrilóil fenilhidrazina, 3-carboxipropanoíl fenilhidrazina y metilén-3-carboxipropanol fenilhidrazina.

10 La Patente de Estados Unidos N.º 6.897.277 (Klemarczyk) proporciona una composición endurecible anaerobia basada en un componente de (met)acrilato con una composición inductora del endurecimiento anaerobio sustancialmente exenta de sacarina y un compuesto acelerador del endurecimiento anaerobio dentro de la siguiente estructura



15 donde R se selecciona entre hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, carboxilo y sulfonato, y R¹ se selecciona entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo y alcarilo, un ejemplo del cual es fenil glicina y N-metil fenil glicina.

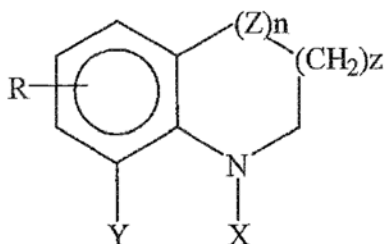
20 La Patente de Estados Unidos N.º 6.958.368 (Messana) proporciona una composición endurecible anaerobia. Esta composición se basa en un componente de (met)acrilato con una composición inductora del endurecimiento anaerobia sustancialmente exenta de sacarina y dentro de la siguiente estructura



25 donde Y es un anillo aromático, opcionalmente sustituido en hasta cinco posiciones con un alcoxi o alquilo C₁₋₆, o grupos halo; A es C=O, S=O u O=S=O; X es NH, O o S y Z es un anillo aromático, opcionalmente sustituido en hasta cinco posiciones con un alcoxi o alquilo C₁₋₆, o grupos halo, o Y y Z, tomados juntos, pueden unirse al mismo anillo aromático o sistema de anillos aromáticos, con la condición de que cuando X es NH, se excluya sulfimida o-benzoica de la estructura. Los ejemplos del compuesto acelerador anaerobio del endurecimiento abarcados por la estructura anterior incluyen anhido cíclico del ácido 2-sulfobenzoico y 1,1-dióxido de 3H-1,2-benzoditiol-3-ona.

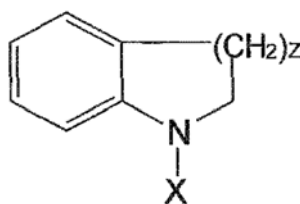
35 Three Bond Co. Ltd., Tokio, Japón, ha descrito en el pasado un componente llamado tetrahydroquinolina ("THQ") como un componente en las composiciones sellantes y adhesivas anaerobias.

Y más recientemente, Henkel Corporation ha demostrado la eficacia de nuevos aceleradores del endurecimiento. La primera clase está dentro de la siguiente estructura



donde X es H, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀ o alcarilo C₇₋₂₀, cualquiera de estos tres últimos puede estar interrumpido por uno más heteroátomos o funcionalizado con uno o más grupos seleccionados entre -OH, -NH₂ o -SH, o X e Y, tomados juntos, forman un anillo carbocíclico que tiene de 5-7 átomos en el anillo; Z es O, S o NX', donde X' es H, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀ o alcarilo C₇₋₂₀, cualquiera de estos tres últimos puede estar interrumpido por uno más heteroátomos o funcionalizado con uno o más grupos seleccionados entre -OH, -NH₂ o -SH; R es opcional, pero cuando está presente puede aparecer hasta 3 veces en el anillo aromático y cuando está presente es alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀ o alcarilo C₇₋₂₀, cualquiera de estos tres últimos puede estar interrumpido por uno más heteroátomos o funcionalizado con uno o más grupos seleccionados entre -OH, -NH₂ o -SH; y n es 0 y 1 y z es 1-3, con la condición de que cuando X es H, z no es 2 y es preferiblemente 1. Más específicamente, Los aductos basados en THQ o basados en indolina pueden estar abarcados por los mismos. (Véase la Patente de Estados Unidos N.º 8.481.659).

La segunda clase está dentro de la siguiente estructura



donde X es alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀ o alcarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y que están funcionalizados con al menos uno y, preferiblemente, al menos dos grupos seleccionados entre -OH, -NH₂ o -SH y z es 1-3. (Véase la Patente de Estados Unidos N.º 8.362.112).

A pesar del estado de la técnica, hay en curso un deseo de encontrar tecnologías alternativas para aceleradores anaerobios del endurecimiento para diferenciar los productos existentes y proporcionar garantías de suministro en caso de escasez o cese del suministro de materias primas. Además, puesto que determinados materiales de partida usados en las composiciones anaerobias inductoras del endurecimiento convencionales tienen un grado u otro de escrutinio regulador, serían deseables componentes alternativos para las composiciones anaerobias inductoras del endurecimiento. Por consiguiente, sería deseable identificar nuevos materiales que funcionen como componentes de endurecimiento en el endurecimiento de las composiciones endurecibles de forma anaerobia.

Sumario

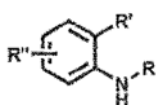
Como otra opción para satisfacer ese deseado, se proporcionan aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles, tales como adhesivos y sellantes.

Los compuestos útiles como aceleradores del endurecimiento para composiciones endurecibles anaerobias se definen con referencia a la estructura I:



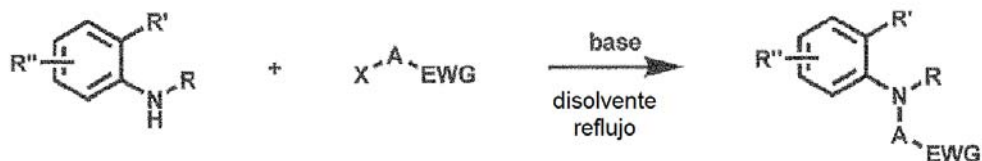
en la que A es CH₂ o bencilo, R es alquilo C₁₋₁₀, R' es H o alquilo C₁₋₁₀, o R y R' tomados juntos pueden formar un anillo de cuatro a siete miembros condensado con el anillo benceno, R'' es opcional, pero cuando R'' está presente, R'' es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo o haloalquilo, y EWG es un grupo de retirada de electrones seleccionado entre el grupo que consiste en nitro, nitrilo, carboxilato y trihaloalquilo.

Los compuestos dentro de la estructura I pueden prepararse a partir del siguiente material de partida II:



II

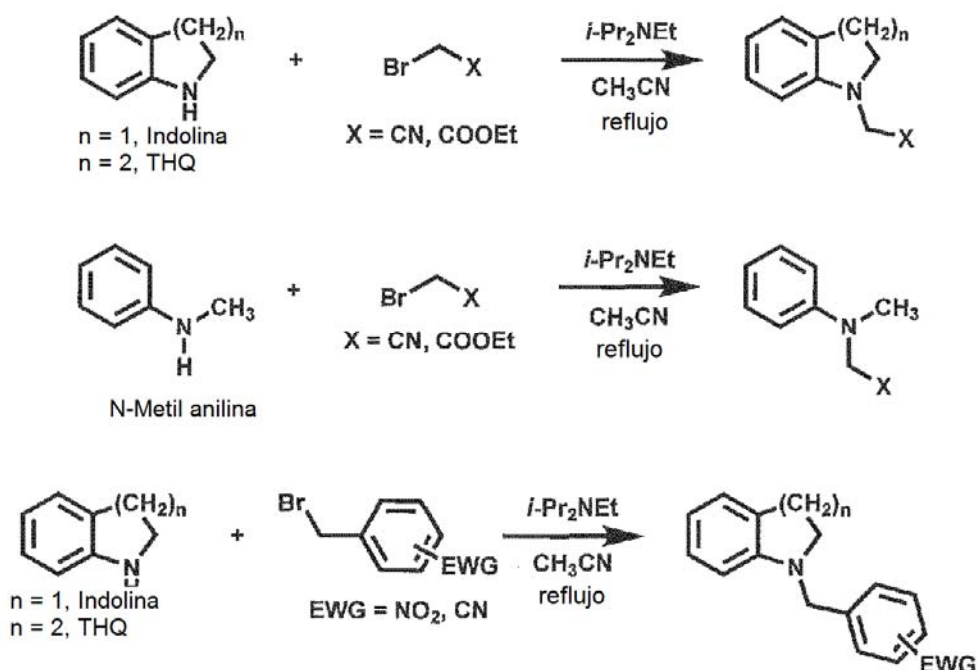
Los compuestos dentro de la estructura I pueden prepararse en el esquema de reacción general de la siguiente manera:



donde A, R, R', R'' y EWG son como se han descrito anteriormente.

5

Más específicamente, los esquemas de reacción pueden representarse de la siguiente manera:



10

donde n es 1 o 2 en la parte superior del esquema y X es un grupo de retirada de electrones representativo según se muestra. Aunque como reactivo en este ejemplo se muestra bromuro de bencilo o alquilo (tal como metilo) que contiene un grupo de retirada de electrones, también pueden usarse otros haluros y otros grupos salientes, tales como tosilato y mesilato.

15

También se proporcionan métodos de preparación y uso de composiciones endurecibles anaerobiamente preparadas con los aceleradores del endurecimiento dentro de la estructura I, así como los productos de reacción de las composiciones endurecibles anaerobiamente.

20

Además, también se proporcionan compuestos dentro de la estructura I.

Breve descripción de las figuras

25

La FIG. 1 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

La FIG. 2 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

30

La FIG. 3 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

La FIG. 4 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

35

La FIG. 5 representa un gráfico de resistencia a la tracción frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en pasadores y anillos de acero.

La FIG. 6 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

La FIG. 7 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

La FIG. 8 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

La FIG. 9 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

La FIG. 10 representa un gráfico de resistencia a la tracción frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en pasadores y anillos de acero.

La FIG. 11 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

La FIG. 12 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

La FIG. 13 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

La FIG. 14 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

La FIG. 15 representa un gráfico de resistencia a la tracción frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 1), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en pasadores y anillos de acero.

La FIG. 16 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

La FIG. 17 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero.

La FIG. 18 representa un gráfico de resistencia a rotura frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

La FIG. 19 representa un gráfico de resistencia residual frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en tuercas y tornillos de acero inoxidable.

La FIG. 20 representa un gráfico de resistencia a la tracción frente a tiempo de endurecimiento de la composición adhesiva anaerobia (Formulación 2), algunas de las cuales utilizan los aceleradores del endurecimiento de la invención y otras utilizan los convencionales, en pasadores y anillos de acero.

Descripción detallada

Como se ha indicado anteriormente, se proporcionan aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles, tales como adhesivos y sellantes, y que se definen con referencia al compuesto mostrado en la estructura I.

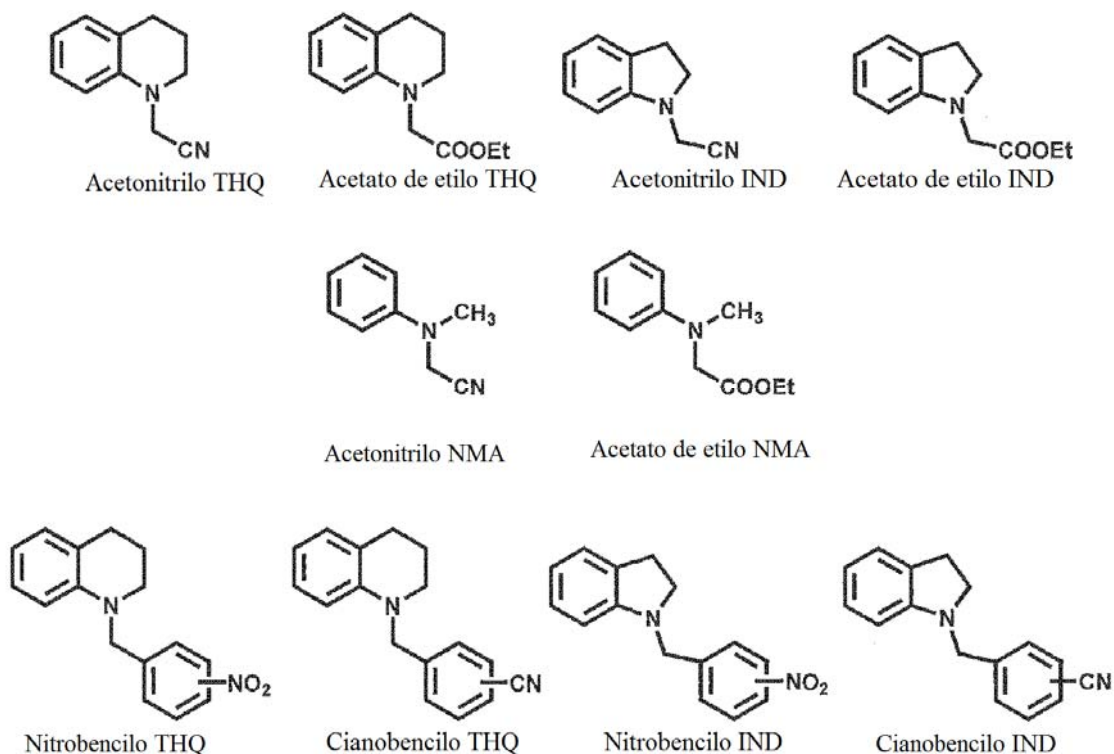
La adición de tales compuestos como aceleradores del endurecimiento en composiciones endurecibles anaerobias como un reemplazo para algunos o todos de la cantidad de aceleradores del endurecimiento anaerobio convencionales (tal como las toluidinas, DE-p-T y DM-o-T y/o APH) e indolina, desarrollan sorprendentemente las mejores propiedades adhesivas, mientras que son comparables a las observadas de composiciones anaerobias endurecibles convencionales.

Se proporcionan aceleradores del endurecimiento para composiciones anaerobias endurecibles, tales como adhesivos y sellantes, y que se definen con referencia al compuesto mostrado en la estructura I

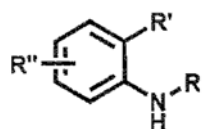


5 en la que A es CH₂ o bencilo, R es alquilo C₁₋₁₀, R' es H o alquilo C₁₋₁₀, o R y R' tomados juntos pueden formar un anillo de cuatro a siete miembros condensado con el anillo benceno, R'' es opcional, pero cuando R'' está presente, R'' es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo o haloalquilo, y EWG es un grupo de retirada de electrones seleccionado entre el grupo que consiste en nitro, nitrilo, carboxilato y trihaloalquilo.

10 Son ejemplos específicos de compuestos dentro de la estructura I:



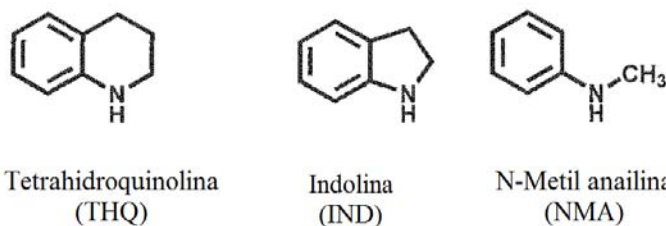
15 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos dentro de la estructura I pueden prepararse a partir del siguiente material de partida II:



II

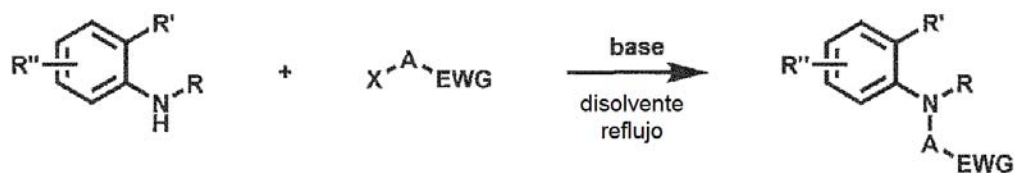
donde R, R' y R'' son como se han descrito anteriormente.

20 Los ejemplos de estos compuestos dentro de la estructura II:



Los compuestos dentro de la estructura I pueden por tanto prepararse en el esquema de reacción general de la siguiente manera:

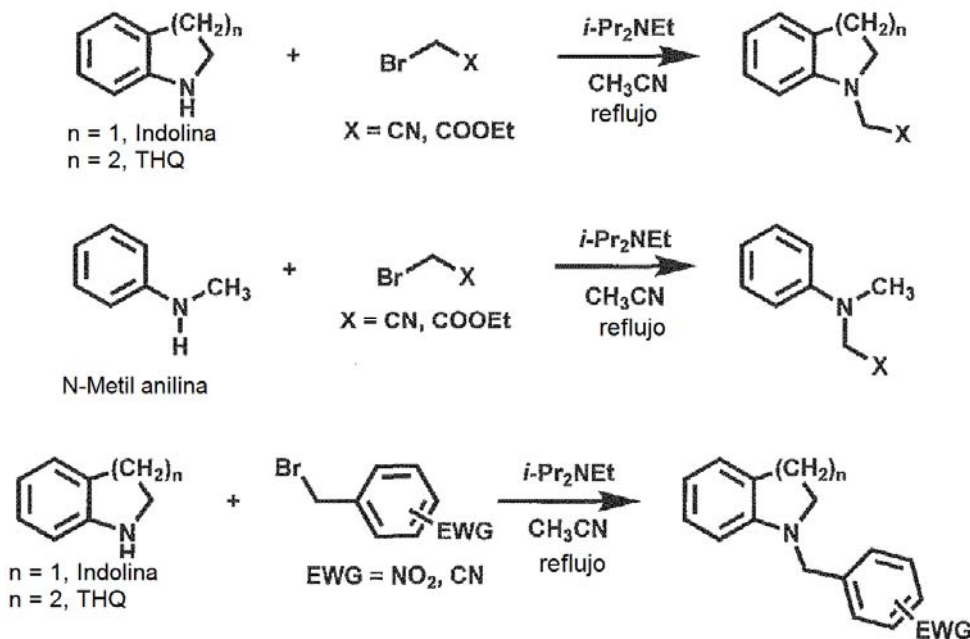
5



donde A, R, R', R'' y EWG son como se han descrito anteriormente, y X es un grupo saliente, tal como halógeno, deseablemente bromo, tosilato o mesilato.

10

Más específicamente, los esquemas de reacción pueden representarse de la siguiente manera:



15 donde n es 1 o 2 en la parte superior del esquema y X es un grupo de retirada de electrones representativo según se muestra. Aunque como reactivo en este ejemplo se muestra bromuro de bencilo o alquilo (tal como metilo) que contiene un grupo de retirada de electrones, también pueden usarse otros haluros u otros grupos salientes, tales como tosilato o mesilato.

20 En la preparación de los compuestos de estructura I, la reacción puede realizarse en presencia de un disolvente, en cuyo caso, el compuesto de estructura II puede disolverse en un disolvente antes de la reacción con el haluro de alquilo o viceversa.

25 La temperatura empleada en la reacción también puede variar en un amplio intervalo. Cuando los componentes se combinan en cantidades químicas aproximadamente equivalentes o con uno en un ligero exceso sobre el otro, las temperaturas útiles pueden variar de temperatura ambiente o por debajo, por ejemplo, de 10 °C a 15 °C, hasta, e

incluyendo, temperaturas de 100 °C.

Los compuestos así formados pueden purificarse para retirar impurezas, tales como subproductos de reacción o impurezas que acompañan a los reactantes. Los compuestos pueden purificarse, por ejemplo, mediante destilación, filtración, extracción, cromatografía o recristalización, por lo que el producto o productos de reacción purificados están esencialmente exentos de impurezas, o comprenden menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso de impurezas.

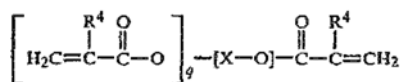
Las composiciones anaerobias endurecibles se basan generalmente en un componente de (met)acrilato, junto con una composición inductora del endurecimiento anaerobio. En la presente invención, la composición inductora del endurecimiento anaerobio, tiene al menos niveles reducidos de APH o toluidinas (tal como aproximadamente un 50 % en peso o menos del que se utiliza en composiciones anaerobias endurecibles convencionales, por ejemplo menos de aproximadamente un 10 por ciento en peso, tal como menos de un 5 por ciento en peso, y deseablemente menos de aproximadamente un 1 por ciento en peso) o está exenta por completo de APH o toluidinas. El acelerador del endurecimiento de la invención se coloca en lugar de parte o todas las APH o toluidinas, es decir, compuestos abarcados por la estructura I.

Los monómeros de (met)acrilato adecuados para uso como componente de (met)acrilato en la presente invención pueden seleccionarse entre una amplia diversidad de materiales, tales como los representados por $H_2C=CGCO_2R^{10}$, donde G puede ser hidrógeno, halógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y R^{10} puede seleccionarse entre alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alcarilo, alcarilo o grupos arilo que tienen de 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente sustituido o interrumpido opcionalmente, como puede ser el caso, con silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbonato, amina, amida, azufre, sulfonato, sulfona y similares.

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

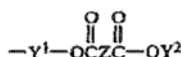
Otros monómeros más de (met)acrilato que pueden usarse en el presente documento incluyen restos de (met)acrilato de silicona ("SiMA"), tales como aquellos enseñados y reivindicados en la Patente de Estados Unidos N.º 5.605.999 (Chu), incorporada por referencia en el presente documento.

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



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

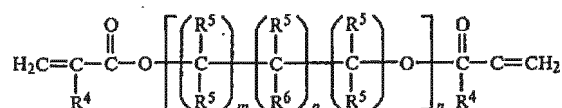
Por ejemplo, X puede ser un radical orgánico de la fórmula:



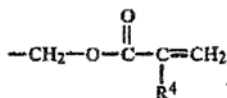
donde cada uno de Y^1 e Y^2 es un radical orgánico, tal como un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 2 átomos de carbono, y deseablemente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y Z es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene al menos 1 átomo de carbono, y preferentemente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

Otras clases de monómeros útiles son los productos de reacción de di- o tri-alquilaminas (por ejemplo, etanolaminas o propanolaminas) con ácidos acrílicos, tales como las desveladas en la Patente francesa N.º 1.581.361.

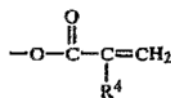
También pueden usarse oligómeros con funcionalidad de (met)acrilato. Los ejemplos de oligómeros funcionalizados con (met)acrilato útiles incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula general:



5 donde R⁵ representa un radical seleccionado entre hidrógeno, alquilo inferior de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, hidroxialquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, o



10 donde R⁴ es un radical seleccionado entre hidrógeno, halógeno o alquilo inferior de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R⁶ es un radical seleccionado entre hidrógeno, hidroxilo, o

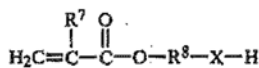


15 m es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 15 o superior, y deseablemente de 1 a aproximadamente 8; n es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 40 o más, y deseablemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10; y p es 0 o 1.

20 Los ejemplos típicos de oligómeros de ésteres acrílicos que corresponden 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 trimetilolpropano.

25 Mientras que los diésteres y otros ésteres de poli(acrilato), y particularmente los ésteres de poli(acrilato) descritos en los párrafos anteriores, pueden ser deseables, también pueden utilizarse ésteres de acrilato monofuncionales (ésteres que contienen un grupo acrilato). Cuando se trata de ésteres de acrilato monofuncionales, es muy preferible usar un éster que tenga un resto alcohólico relativamente polar. Dichos materiales son menos volátiles que ésteres alquílicos de bajo peso molecular y, más importante, el grupo polar tiende a proporcionar atracción intermolecular durante y después del endurecimiento, lo que produce propiedades de endurecimiento más deseables, así como un sellante o adhesivo más duradero. Más preferiblemente, el grupo polar se selecciona entre hidrógeno lábil, anillo heterocíclico, hidroxilo, amino, ciano y grupos polares halo. Son ejemplos típicos de compuestos dentro de esta categoría, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de cianoetilo y metacrilato de cloroetilo.

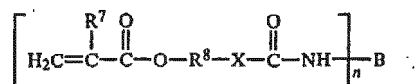
35 Otra clase útil de materiales son el producto de reacción de materiales que contiene hidroxilo o amino funcionalizados con (met)acrilato y poliisocianato en proporciones adecuadas para convertir todos los grupos isocianato en grupos uretano o ureído, respectivamente. Los ésteres de (met)acrilato uretano o urea pueden contener grupos funcionales hidroxilo o amino en la porción no acrilato de los mismos. Algunos ésteres de (met)acrilato adecuados para su uso tienen la fórmula



45 donde X se selecciona entre --O-- y



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



5 donde n es un número entero de 2 a aproximadamente 6; B es un radical orgánico polivalente seleccionado entre alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, alcarilo, alcarilo y radicales heterocíclicos tanto sustituidos como sin sustituir, y combinaciones de los mismos; y R⁷, R⁸ y X tienen los significados dados anteriormente.

10 Dependiendo de la naturaleza de B, estos ésteres de (met)acrilato con engarces de urea o uretano pueden tener pesos moleculares que los colocan en la clase de oligómeros (tal como de aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 5.000) o en la clase de polímeros (tal como aproximadamente mayor a 5.000).

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

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

20 En el pasado, se han incluido componentes adicionales en composiciones anaerobias de adhesivo y/o sellante tradicionales para alterar las propiedades físicas tanto de la formulación como de los productos de reacción de los mismos. Por ejemplo, pueden incluirse uno o más correactivos que confieren resistencia térmica (tal como componentes de maleimida), componentes diluyentes reactivos en condiciones de elevada temperatura, mono- o poli-hidroalcanos, plastificantes poliméricos, espesantes, plastificantes no reactivos, cargas, agentes de refuerzo (tales como elastómeros y cauchos) y quelantes (véase la Patente de Estados Unidos N.º 6.391.993, incorporada en el presente documento como referencia) para modificar las propiedades físicas y/o el perfil de endurecimiento de la formulación y/o la resistencia a la tracción o la temperatura del adhesivo endurecido.

30 Cuando se usan, el correactivo, el diluyente reactivo, plastificante, mono- o poli-hidroalcanos, carga y/o agente de refuerzo pueden estar presentes en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente el 1 por ciento a aproximadamente el 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

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

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

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

50 Como se ha indicado, los aceleradores convencionales de polimerización de radicales libres pueden usarse también junto con los aceleradores anaerobios del endurecimiento de la invención, aunque en cantidades menores de las usadas en el pasado. Dichos aceleradores son normalmente de la variedad de hidrazina (por ejemplo, APH), según se desvela en las Patentes de Estados Unidos N.º 4.287.350 (Rich) y 4.321.349 (Rich). Habitualmente se añade ácido maleico a composiciones anaerobias inductoras del endurecimiento que contienen APH.

55 También pueden usarse co-aceleradores de polimerización de radicales libres, siendo las principales entre ellos las sulfimidas aromáticas, tales como sulfimida benzoica (también conocidas como sacarina) (véase Patente de Estados Unidos N.º 3.218.305).

60 Pueden emplearse también estabilizantes e inhibidores (tales como los fenoles que incluyen hidroquinona y quinonas) para controlar y prevenir la descomposición prematura de los peróxidos y la polimerización de la composición de la presente invención, así como agentes quelantes [tales como la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA")] para atrapar cantidades traza de contaminantes metálicos de la misma. Cuando se usan, los agentes quelantes pueden estar presentes comúnmente en las composiciones en una cantidad de aproximadamente un 0,001 por ciento en peso a aproximadamente un 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

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

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

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

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

Además, la invención proporciona un método para preparar una composición endurecible anaerobia, una etapa del cual incluye mezclar juntos un componente de (met)acrilato y la composición inductora del endurecimiento anaerobio que comprende la combinación de peróxido y un compuesto mostrado en la estructura I.

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

Esta invención también proporciona un método de uso como un acelerador del endurecimiento para una composición anaerobia endurecible, compuestos de la estructura I. Dicho método implica proporcionar una composición anaerobia endurecible que comprende un componente de (met)acrilato; proporcionar una composición inductora del endurecimiento anaerobio que comprende los compuestos de la estructura I; y exponer la composición anaerobia endurecible y el acelerador del endurecimiento a condiciones favorables para endurecer la composición.

Y la presente invención proporciona un método de uso de un compuesto acelerador del endurecimiento anaerobio, que incluye (I) mezclar el compuesto acelerador anaerobio del endurecimiento en una composición anaerobia endurecible o (II) aplicar sobre una superficie de un sustrato el compuesto acelerador anaerobio del endurecimiento y aplicar sobre el mismo una composición anaerobia endurecible. Por supuesto, la presente invención también proporciona un enlace formado entre sustratos acoplados con la composición de la invención.

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

Ejemplos

Síntesis

N-Etil acetato de tetrahydroquinolina

En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y 1000 ml, equipado con un condensador, un termopar, una barra de agitación, un agitador magnético y una entrada de nitrógeno, se añadió tetrahydroquinolina (50 g, 0,38 mol), bromoacetato de etilo (75,2 g, 0,45 mol), diisopropiletilamina (58,2 g, 0,45 mol) y acetonitrilo (500 ml) con agitación. La solución se calentó a reflujo. La reacción se agitó a la temperatura de reflujo durante cuatro horas. La mezcla de reacción se añadió a 500 ml de cada uno de H₂O e *i*-Pr₂O en un embudo de decantación de 2000 ml. La capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces cada una con 500 ml de H₂O. La capa orgánica se separó, se secó (MgSO₄) y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se destiló al vacío. Rendimiento en bruto = 77,5 g (94 %); P.F. (°C) = 130-133/266,64 Pa (2,0 Torr). Se recogieron cinco fracciones, y las fracciones 2 - 5 se combinaron como un producto puro. Rendimiento destilado = 75,4 g (92 %); RMN ¹H (CDCl₃) δδ 6,95-7,05 (m, 2, Ar-H), 6,6 (t, 1, Ar-H), 6,4 (d, 1, Ar-H), 4,2 (c, 2, O-CH₂), 4,0 (s, 2, N-CH₂-COO), 3,4 (t, 2, N-CH₂), 2,8 (t, 2, Ar-CH₂), 2,0

(m, 2, CH₂), 1,3 (t, 3, CH₃); RMN ¹³C (CDCl₃) 171, 145, 129, 127, 123, 117, 110, 61, 53, 51, 28, 22, 14; IR (puro) 2931, 1745, 1729, 1601, 1499, 1329, 1179, 1022, 971, 742 cm⁻¹.

N-Acetonitrilo tetrahydroquinolina

5 Se usó el mismo procedimiento de antes con tetrahydroquinolina (75 g, 0,44 mol), bromoacetonitrilo (81,2 g, 0,68 mol), diisopropiletilamina (87,3 g, 0,68 mol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento en bruto = 100 g; P.F. (°C) = 134-135/266,64 Pa (2,0 Torr). Se recogieron cinco fracciones, y las fracciones 2 - 5 se combinaron como un producto puro. Rendimiento destilado = 81,2 g (84 %); RMN ¹H (CDCl₃) δδ 7,1 (t, 1, Ar-H), 7,0 (d, 1, Ar-H), 6,7 (t, 1, Ar-H), 6,6 (d, 1, Ar-H), 4,0 (s, 2, N-CH₂-CN), 3,3 (t, 2, N-CH₂), 2,8 (t, 2, Ar-CH₂), 2,0 (m, 2, CH₂); RMN ¹³C (CDCl₃) 143, 129, 127, 125, 119, 116, 112, 50, 40, 27, 22; IR (puro) 2932, 2238 (CN), 1603, 1496, 1328, 1240, 1194, 861, 742, 713 cm⁻¹. El producto cristalizó después de un periodo de reposo a temperatura ambiente.

N-Etil acetato de indolina

15 Se usó el mismo procedimiento de antes con indolina (50 g, 0,42 mol), bromoacetato de etilo (83,5 g, 0,50 mol), diisopropiletilamina (64,5 g, 0,50 mol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento en bruto = 91,1 g; P.F. (°C) = 120-123/266,64 Pa (2,0 Torr). Se recogieron cinco fracciones, y las fracciones 2 - 5 se combinaron como un producto puro. Rendimiento destilado = 80,3 g (93 %); RMN ¹H (CDCl₃) δδ 7,0-7,1 (m, 2, Ar-H), 6,7 (t, 1, Ar-H), 6,4 (d, 1, Ar-H), 4,2 (c, 2, O-CH₂), 3,9 (s, 2, N-CH₂-COO), 3,5 (t, 2, N-CH₂), 3,0 (t, 2, Ar-CH₂), 1,3 (t, 3, CH₃); RMN ¹³C (CDCl₃) 170, 151, 129, 127, 124, 118, 107, 61, 54, 50, 28, 14; IR (puro) 2980, 1744, 1731, 1607, 1489, 1251, 1180, 1020, 742, 709 cm⁻¹.

N-Acetonitril indolina

25 Se usó el mismo procedimiento con indolina (50 g, 0,42 mol), bromoacetonitrilo (60,0 g, 0,50 mol), diisopropiletilamina (64,5 g, 0,50 mol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento en bruto = 69,9 g; P.F. (°C) = 125-130/266,64 Pa (2,0 Torr). Se recogieron cinco fracciones, y las fracciones 3 - 5 se combinaron como un producto puro. Rendimiento destilado = 55,5 g (83 %); RMN ¹H (CDCl₃) δδ 7,1 (m, 2, Ar-H), 6,8 (t, 1, Ar-H), 6,6 (d, 1, Ar-H), 4,0 (s, 2, N-CH₂-CN), 3,4 (t, 2, N-CH₂), 2,8 (t, 2, Ar-CH₂); RMN ¹³C (CDCl₃) 149, 130, 127, 124, 115, 108, 53, 37, 28; IR (puro) 2848, 2238 (CN), 1607, 1486, 1309, 1242, 1149, 870, 750, 719 cm⁻¹. El producto cristalizó después de un periodo de reposo a temperatura ambiente.

N-Etil acetato-N-m-anilina

35 Se usó el mismo procedimiento de antes con N-metil anilina (53,5 g, 0,50 mol), bromoacetato de etilo (100,2 g, 0,60 mol), diisopropiletilamina (77,4 g, 0,60 mol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento en bruto = 102,7 g; P.F. (°C) = 99-101/133,32 Pa (1,0 Torr). Se recogieron cinco fracciones, y las fracciones 3 - 5 se combinaron como un producto puro. Rendimiento destilado = 76,9 g (80 %); RMN ¹H (CDCl₃) δδ 7,2 (t, 2, Ar-H), 6,8 (t, 1, Ar-H), 6,7 (d, 2, Ar-H), 4,2 (c, 2, O-CH₂), 4,0 (s, 2, N-CH₂-COO), 3,0 (s, 3, N-CH₃), 1,3 (t, 3, CH₃); RMN ¹³C (CDCl₃) 170, 149, 129, 112, 107, 61, 54, 39, 14; IR (puro) 2981, 1745, 1729, 1600, 1505, 1366, 1184, 1117, 1027, 945, 747, 689 cm⁻¹.

N-Acetonitril-N-metil-anilina

45 Se usó el mismo procedimiento de antes con N-metil anilina (30,2 g, 0,28 mol), bromoacetonitrilo (40,7 g, 0,34 mol), diisopropiletilamina (43,7 g, 0,34 mol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento en bruto = 58,1 g; P.F. (°C) = 98-99/266,64 Pa (2,0 Torr). Se recogieron cinco fracciones, y las fracciones 3 - 5 se combinaron como un producto puro. Rendimiento destilado = 28,8 g (57 %); RMN ¹H (CDCl₃) δδ 7,3 (t, 2, Ar-H), 6,9 (t, 1, Ar-H), 6,8 (d, 2, Ar-H), 4,1 (s, 2, N-CH₂-COO), 3,0 (s, 3, N-CH₃); RMN ¹³C (CDCl₃) 147, 129, 120, 115, 114, 41, 39; IR (puro) 2819, 2238 (CN), 1599, 1500, 1335, 1245, 1117, 998, 924, 753, 690 cm⁻¹.

N-Nitrobencil tetrahydroquinolina

55 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y 1000 ml, equipado con un condensador, un termopar, una barra de agitación, un agitador magnético y una entrada de nitrógeno, se añadió tetrahydroquinolina (25 g, 0,19 mol), bromuro de nitrobencil (40,6 g, 0,19 mol), diisopropiletilamina (27,1 g, 0,21 mol) y acetonitrilo (500 ml) con agitación. La solución se calentó a reflujo. La reacción se agitó a la temperatura de reflujo durante cuatro horas. La mezcla de reacción se añadió a 500 ml de cada uno de H₂O y EtOAc en un embudo de decantación de 2000 ml. La capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces cada una con 500 ml de H₂O. La capa orgánica se separó, se secó (MgSO₄) y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida. El producto se aisló en forma de un sólido cristalino de color naranja. Rendimiento = 77,5 g (94 %); P.F. = 101 °C: RMN ¹H (CDCl₃) δ 8,2 (d, 2, Ar-H), 7,4 (d, 2, Ar-H), 6,95-7,05 (m, 2, Ar-H), 6,6 (t, 1, Ar-H), 6,3 (d, 1, Ar-H), 4,5 (s, 2, N-CH₂-Ar), 3,4 (t, 2, N-CH₂), 2,8 (t, 2, Ar-CH₂), 2,0 (m, 2, CH₂); RMN ¹³C (CDCl₃) 147,2, 147,0, 145, 129, 127, 124, 122, 117, 111, 55, 50, 28, 22; IR (puro) 2944, 1597, 1505, 1339, 1329, 1107, 950, 857, 732 cm⁻¹.

N-Cianobencil tetrahydroquinolina

Se usó el mismo procedimiento de antes con tetrahydroquinolina (18,3 g, 137 mmol), bromuro de 4-cianobencilo (25,0 g, 137 mmol), diisopropil-etilamina (18,1 g, 140 mmol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento = 32,4 g (cuant.); P.F. = aprox. 35 °C: RMN ¹H (CDCl₃) δ 7,6 (Ar-H), 7,4 (d, 2, Ar-H), 7,0 (m, 2, Ar-H), 6,6 (t, 1, Ar-H), 6,3 (d, 1, Ar-H), 4,5 (s, 2, N-CH₂-Ar), 3,4 (t, 2, N-CH₂), 2,8 (t, 2, Ar-CH₂), 2,0 (m, 2, CH₂): RMN ¹³C (CDCl₃) 145, 132, 129, 127, 122, 125, 119, 117, 116, 114, 111, 110, 55, 50, 27, 22; IR (puro) 2838, 2225, 1601, 1504, 1438, 1307, 1155, 973, 811, 743, 711 cm⁻¹. El producto cristalizó después de un periodo de reposo a temperatura ambiente.

N-Nitrobencil indolina

Se usó el mismo procedimiento de antes con indolina (25,0 g, 210 mmol), bromuro de nitrobencilo (45,4 g, 210 mmol), diisopropil-etilamina (29,7 g, 230 mmol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento = 50,5 g (95 %); P.F. = 99 °C: RMN ¹H (CDCl₃) δ 8,2 (d, 2, Ar-H), 7,5 (d, 2, Ar-H), 7,0-7,1 (m, 2, Ar-H), 6,7 (t, 1, Ar-H), 6,4 (d, 1, Ar-H), 4,3 (s, 2, N-CH₂-Ar), 3,4 (t, 2, N-CH₂), 3,0 (t, 2, Ar-CH₂): RMN ¹³C (CDCl₃) 151, 147, 146, 130, 128, 127, 124, 123, 118, 107, 54, 53, 28; IR (puro) 2836, 1597, 1509, 1488, 1339, 1235, 1105, 1020, 845, 737, 712 cm⁻¹.

N-Cianobencil indolina

Se usó el mismo procedimiento de antes con indolina (16,3 g, 137 mmol), bromuro de cianobencilo (25,0 g, 137 mmol), diisopropil-etilamina (18,1 g, 140 mmol) y acetonitrilo (500 ml). Rendimiento = 30,1 g (cuant.); P.F. = aprox. 35 °C: RMN ¹H (CDCl₃) δ 7,6(d, 2, Ar-H), 7,4 (d, 2, Ar-H), 7,0-7,1 (m, 2, Ar-H), 6,7 (t, 1, Ar-H), 6,4 (d, 1, Ar-H), 4,3 (s, 2, N-CH₂-Ar), 3,3 (t, 2, N-CH₂), 3,0 (t, 2, Ar-CH₂): RMN ¹³C (CDCl₃) 152, 144, 132, 130, 128, 127, 124, 119, 118, 111, 107, 54, 53, 29; IR (puro) 2835, 2220, 1604, 1485, 1377, 1236, 1146, 1022, 823, 747, 718 cm⁻¹.

Preparación de composiciones anaerobias endurecibles

Los siguientes componentes listados en la tabla posterior se usaron para preparar composiciones endurecibles anaerobias para evaluación:

Material	1 (ppc)	2 (ppc)
PEGMA	100	100
Solución inhibidora de radicales	0,42	0,42
Solución de quelato	2,1	2,1
Sacarina	1,05	1,05
Hidroperóxido	0,9	0,9
Ácido acrílico	-	5,0
Amina aromática endurecible	Cantidades equimolares 1 - 2	Cantidades equimolares 1 - 2

De este modo se prepararon dos formulaciones base, una basada en dimetacrilato de polietilenglicol ("PEGMA") y la otra basada en PEGMA y ácido acrílico. Los componentes restantes constituyen el sistema de endurecimiento anaerobio, variando la identidad del acelerador como se expone a continuación. La amina aromática endurecible usada como acelerador se usó en una cantidad equimolar; es decir, dentro del intervalo del 1-2 por ciento en peso.

Se ensamblaron quince muestras de tuercas y tornillos de acero y de acero inoxidable (después de haberlas desengrasado) para cada formulación ensayada. Para los ensayos de adhesión de rotura/residual, las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente durante 15 minutos, 1 hora y 24 horas después del ensamblado. Después, se registraron las resistencias a rotura y a torsión residual (medidas en N·m (in-lb)) tras 15 minutos, 1 hora y 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y una humedad relativa del 45-50 %, respectivamente. Después se registraron las resistencias de torsión a rotura (también medidas en N·m (in-lb)) tras 15 minutos, 1 hora y 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y una humedad relativa del 45-50 %, respectivamente.

Cada una de estas formulaciones también se aplicó a quince réplicas de pasadores y anillos de acero (después de haberlas desengrasado), y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 15 minutos, 1 hora y 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y una humedad relativa del 45-50 %, respectivamente.

La torsión a rotura es el esfuerzo de torsión inicial requerido para disminuir o eliminar la carga axial en un conjunto asentado. La torsión residual, después de la rotura inicial de la unión, se mide en cualquier punto durante la rotación de 360° de la tuerca. El esfuerzo de torsión residual se determina normalmente a 180° de la rotación de la tuerca. Se desengrasaron tuercas y tornillos de acero y de acero inoxidable de 3/8 x 16 con 1,1,1-tricloroetileno, se aplicó adhesivo al tornillo y la tuerca se enroscó en el tornillo.

Las fuerzas de torsión se midieron usando un analizador de esfuerzo de torsión automático calibrado. Los datos para las evaluaciones se exponen más adelante en las tablas y en las Figuras.

Datos de resistencia adhesiva para etil acetato de tetrahydroquinolina (EtAc THQ), acetonitrilo tetrahydroquinolina (AcCN THQ), etilo acetato de indolina (EtAc IND) y acetonitrilo indolina (AcCN IND), junto con DE-p-T/DM-o-T, indolina

ES 2 768 767 T3

y THQ como controles, en la Formulación 1, se capturan en las Tablas 1 - 5 más adelante y se muestran como gráficos de barras en las FIG. 1 - 5.

5 En la Tabla 1 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

	<u>Tabla 1</u>		
	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0,13 (19)	0,23 (34)	0,53 (77)
THQ	0,24 (35)	0,25 (37)	0,44 (64)
Indolina	0,10 (14)	0,46 (67)	0,34 (49)
AcCN THQ	0 (0)	0,19 (28)	0,39 (57)
EtAc THQ	0,08 (12)	0,23 (33)	0,50 (72)
AcCN IND	0,17 (24)	0,30 (43)	0,55 (80)
EtAc IND	0,12 (18)	0,21 (31)	0,50 (72)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 1.

10 En la Tabla 2 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

	<u>Tabla 2</u>		
	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	1,23 (178)	1,40 (203)	1,98 (287)
THQ	0,85 (123)	1,71 (248)	1,83 (265)
Indolina	1,62 (235)	2,02 (293)	2,38 (345)
AcCN THQ	0 (0)	1,06 (154)	1,67 (243)
EtAc THQ	1,03 (150)	1,40 (203)	2,47 (359)
AcCN IND	0,86 (125)	1,67 (243)	2,06 (299)
EtAc IND	0,93 (135)	1,48 (215)	2,25 (326)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 2.

20 En la Tabla 3 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

	<u>Tabla 3</u>		
	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,10 (14)	0,09 (13)
THQ	0,10 (14)	0,08 (11)	0,08 (11)
Indolina	0 (0)	0,11 (16)	0,07 (10)
AcCN THQ	0 (0)	0,03 (5)	0,08 (11)
EtAc THQ	0,04 (6)	0,08 (11)	0,16 (23)
AcCN IND	0,04 (6)	0,06 (8)	0,07 (10)
EtAc IND	0,06 (8)	0,05 (7)	0,05 (7)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 3.

25 En la Tabla 4 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

	<u>Tabla 4</u>		
	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,51 (74)	0,92 (134)
THQ	0,25 (37)	1,27 (184)	1,64 (238)
Indolina	0 (0)	0,60 (87)	1,44 (209)
AcCN THQ	0 (0)	0,04 (6)	0,88 (128)
EtAc THQ	0,01 (2)	1,01 (146)	0,96 (139)
AcCN IND	0,01 (2)	0,84 (122)	1,22 (177)
EtAc IND	0,16 (23)	0,81 (117)	1,52 (221)

30 Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 4.

En la Tabla 5 siguiente, se muestra la resistencia a la tracción (medida en MPa (psi)) después del intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de pasadores y anillos de acero para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

ES 2 768 767 T3

Tabla 5

	15 min. (MPa (psi))	60 min. (MPa (psi))	24 h. (MPa (psi))
DE-p-T/DM-o-T	0,73 (106)	7,93 (1152)	12,69 (1843)
THQ	5,30 (770)	8,48 (1232)	11,09 (1611)
Indolina	0,34 (49)	9,16 (1330)	11,22 (1629)
NB THQ	0 (0)	1,91 (278)	9,92 (1440)
CB THQ	2,98 (433)	9,27 (1346)	11,23 (1631)
NB IND	2,33 (338)	10,16 (1476)	9,72 (1411)
CB IND	9,73 (1413)	7,73 (1122)	11,66 (1693)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 5.

5 Datos de resistencia adhesiva para etil acetato de tetrahydroquinolina (EtAc THQ), acetonitrilo tetrahydroquinolina (AcCN THQ), etilo acetato de indolina (EtAc IND) y acetonitrilo indolina (AcCN IND), junto con DE-p-T/DM-o-T, indolina y THQ como controles, en la Formulación 2, se capturan en las Tablas 6 - 10 más adelante y se muestran en gráficos de barras en las FIG. 6 - 10.

10 En la Tabla 6 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

Tabla 6

	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,17 (24)	0,25 (37)
THQ	0,17 (24)	0,25 (36)	0,21 (30)
Indolina	0,07 (10)	0,25 (37)	0,16 (23)
AcCN THQ	0 (0)	0,19 (28)	0,24 (35)
EtAc THQ	0,05 (7)	0,13 (19)	0,31 (45)
ACCN IND	0,08 (12)	0,19 (28)	0,21 (30)
EtAc IND	0,09 (13)	0,17 (24)	0,25 (37)

15 Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 6.

En la Tabla 7 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

20

Tabla 7

	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	1,10 (159)	1,37 (199)
THQ	1,49 (216)	1,85 (268)	1,83 (266)
Indolina	0,69 (100)	1,18 (171)	2,18 (317)
AcCN THQ	0 (0)	0,59 (86)	1,28 (186)
EtAc THQ	0,87 (127)	0,91 (132)	1,71 (249)
AcCN IND	1,01 (147)	1,58 (229)	1,83 (265)
EtAc IND	1,24 (180)	1,03 (149)	1,87 (272)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 7.

25 En la Tabla 8 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

Tabla 8

	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,06 (8)	0,08 (11)
THQ	0,08 (11)	0,09 (13)	0,12 (17)
Indolina	0 (0)	0,07 (10)	0,10 (15)
AcCN THQ	0 (0)	0,06 (8)	0,09 (13)
EtAc THQ	0 (0)	0,05 (7)	0,08 (12)
AcCN IND	0 (0)	0,08 (11)	0,08 (11)
EtAc IND	0,09 (13)	0,10 (15)	0,14 (20)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 8.

ES 2 768 767 T3

En la Tabla 9 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

5

<u>Tabla 9</u>			
	15 min. (N·m (in-lb))	1 h. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,29 (42)	0,86 (125)
THQ	0,75 (109)	1,39 (202)	1,31 (190)
Indolina	0 (0)	1,40 (203)	1,29 (188)
AcCN THQ	0 (0)	0,08 (11)	1,01 (146)
EtAc THQ	0 (0)	1,43 (207)	1,11 (161)
AcCN IND	0 (0)	0,96 (139)	1,18 (172)
EtAc IND	0,33 (48)	1,16 (168)	1,83 (266)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 9.

10 En la Tabla 10 siguiente, se muestra la resistencia a la reacción (medida en MPa (psi)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

<u>Tabla 10</u>			
	15 min. (MPa (psi))	60 min. (MPa (psi))	24 h. (MPa (psi))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	2,64 (383)	13,36 (1940)
THQ	2,65 (385)	12,02 (1745)	14,22 (2065)
Indolina	0,44 (64)	11,81 (1715)	12,86 (1867)
NB THQ	0 (0)	1,14 (165)	10,30 (1495)
CB THQ	4,23 (614)	13,86 (2012)	13,68 (1987)
NB IND	1,45 (211)	10,24 (1487)	14,70 (2135)
CB IND	4,37 (634)	10,89 (1582)	12,64 (1836)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 10.

15

Los datos de resistencia adhesiva para nitrobenzil tetrahydroquinolina (NB THQ), cianobencil tetrahydroquinolina (CB THQ), nitrobenzil indolina (NB IND) y cianobencil indolina (CB IND), junto con DE-p-T/DM-o-T, indolina y THQ como controles, en la Formulación 1, se capturan en las Tablas 11 - 15 más adelante y se muestran como gráficos de barras en las FIG. 11 - 15.

20

En la Tabla 11 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

<u>Tabla 11</u>			
	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0,13 (19)	0,23 (34)	0,53 (77)
THQ	0,24 (35)	0,25 (37)	0,44 (64)
Indolina	0,10 (14)	0,46 (67)	0,34 (49)
NB THQ	0,03 (5)	0,14 (21)	0,38 (55)
CB THQ	0,09 (13)	0,22 (32)	0,25 (36)
NB IND	0,08 (11)	0,18 (26)	0,23 (34)
CB IND	0,13 (19)	0,17 (25)	0,29 (42)

25

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 11.

En la Tabla 12 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

30

<u>Tabla 12</u>			
	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	1,23 (178)	1,40 (203)	1,98 (287)
THQ	1,62 (235)	2,02 (293)	2,38 (345)
Indolina	0,85 (123)	1,71 (248)	1,83 (265)
NB THQ	0,02 (3)	1,02 (148)	1,45 (210)
CB THQ	0,10 (15)	0,85 (124)	1,04 (151)
NB IND	0,06 (8)	0,74 (108)	1,16 (169)
CB IND	0,57 (83)	0,91 (132)	1,27 (184)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 12.

ES 2 768 767 T3

En la Tabla 13 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

Tabla 13

	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,10 (14)	0,09 (13)
THQ	0,10 (14)	0,08 (11)	0,08 (11)
Indolina	0 (0)	0,11 (16)	0,07 (10)
NB THQ	0,06 (9)	0,07 (10)	0,09 (13)
CB THQ	0,13 (19)	0,09 (13)	0,10 (15)
NB IND	0,05 (7)	0,06 (8)	0,25 (37)
CB IND	0,07 (10)	0,10 (15)	0,09 (13)

5

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 13.

En la Tabla 14 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

10

Tabla 14

	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,51 (74)	0,92 (134)
THQ	0,25 (37)	1,27 (184)	1,64 (238)
Indolina	0 (0)	0,60 (87)	1,44 (209)
NB THQ	0,08 (12)	0,74 (107)	1,52 (220)
CB THQ	0,64 (93)	1,12 (162)	1,18 (172)
NB IND	0,32 (47)	1,06 (154)	1,52 (220)
CB IND	0,85 (124)	1,40 (203)	1,35 (196)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 14.

15 En la Tabla 15 siguiente, se muestra la resistencia a la tracción (medida en MPa (psi) después del intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de pasadores y anillos de acero para la Formulación 1 con los diversos aceleradores.

Tabla 15

	15 min. (MPa (psi))	60 min. (MPa (psi))	24 h. (MPa (psi))
DE-p-T/DM-o-T	0,73 (106)	7,93 (1152)	12,69 (1843)
THQ	5,30 (770)	8,48 (1232)	11,09 (1611)
Indolina	0,34 (49)	9,16 (1330)	11,22 (1629)
NB THQ	6,83 (992)	7,83 (1137)	10,67 (1550)
CB THQ	4,86 (705)	10,08 (1464)	12,31 (1788)
NB IND	6,05 (879)	9,16 (1330)	10,25 (1489)
CB IND	7,98 (1159)	8,75 (1271)	10,68 (1551)

20 Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 15.

Los datos de resistencia adhesiva para nitrobenzil tetrahydroquinolina (NB THQ), cianobencil tetrahydroquinolina (CB THQ), nitrobenzil indolina (NB IND), cianobencil indolina (CB IND), junto con DE-p-T/DM-o-T, indolina y THQ como controles, en la Formulación 2, se capturan en las Tablas 16 - 20 más adelante y se muestran en gráficos de barras en las FIG. 16 - 20.

25

En la Tabla 16 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

30

Tabla 16

	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,17 (24)	0,25 (37)
THQ	0,17 (24)	0,25 (36)	0,21 (30)
Indolina	0,07 (10)	0,25 (37)	0,16 (23)
NB THQ	0,04 (6)	0,21 (30)	0,61 (89)
CB THQ	0,14 (20)	0,21 (31)	0,43 (62)
NB IND	0,13 (19)	0,20 (29)	0,38 (55)
CB IND	0,14 (20)	0,17 (24)	0,67 (97)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 16.

En la Tabla 17 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb)) tras el intervalo de tiempo indicado)

ES 2 768 767 T3

en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

Tabla 17

	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	1,10 (159)	1,37 (199)
THQ	1,49 (216)	1,85 (268)	1,83 (266)
Indolina	0,69 (100)	1,18 (171)	2,18 (317)
NB THQ	0,04 (6)	1,18 (171)	1,20 (174)
CB THQ	0,10 (15)	0,46 (67)	1,54 (223)
NB IND	0,21 (30)	1,05 (152)	1,63 (237)
CB IND	0,67 (97)	1,10 (159)	1,33 (193)

5

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 17.

En la Tabla 18 siguiente, se muestra la resistencia a rotura (medida en N·m (in-lb) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

10

Tabla 18

	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,06 (8)	0,08 (11)
THQ	0,08 (11)	0,09 (13)	0,12 (17)
Indolina	0 (0)	0,07 (10)	0,10 (15)
NB THQ	0,06 (8)	0,06 (8)	0,09 (13)
CB THQ	0,08 (12)	0,09 (13)	0,08 (11)
NB IND	0,12 (18)	0,08 (11)	0,10 (14)
CB IND	0,11 (16)	0,07 (10)	0,08 (11)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 18.

15 En la Tabla 19 siguiente, se muestra la resistencia residual (medida en N·m (in-lb) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero inoxidable para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

Tabla 19

	15 min. (N·m (in-lb))	60 min. (N·m (in-lb))	24 h. (N·m (in-lb))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	0,29 (42)	0,86 (125)
THQ	0,75 (109)	1,39 (202)	1,31 (190)
Indolina	0 (0)	1,40 (203)	1,29 (188)
NB THQ	0,06 (8)	0,52 (76)	1,45 (211)
CB THQ	0,25 (36)	0,95 (138)	1,14 (166)
NB IND	0,49 (71)	1,07 (156)	1,67 (243)
CB IND	0,50 (72)	1,05 (152)	1,36 (198)

20 Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 19.

En la Tabla 20 siguiente, se muestra la resistencia a la reacción (medida en MPa (psi) tras el intervalo de tiempo indicado) en conjuntos de tuerca y tornillo de acero para la Formulación 2 con los diversos aceleradores.

25

Tabla 20

	15 min. (MPa (psi))	60 min. (MPa (psi))	24 h. (MPa (psi))
DE-p-T/DM-o-T	0 (0)	2,64 (383)	13,36 (1940)
THQ	2,65 (385)	12,02 (1745)	14,22 (2065)
Indolina	0,44 (64)	11,81 (1715)	12,86 (1867)
NB THQ	1,98 (287)	10,08 (1463)	13,24 (1922)
CB THQ	9,70 (1409)	12,19 (1770)	13,91 (2020)
NB IND	8,01 (1163)	9,66 (1402)	14,04 (2039)
CB IND	10,25 (1489)	13,20 (1916)	7,37 (1070)

Estos datos se muestran gráficamente con referencia a la FIG. 20.

30 Estos datos indican que las formulaciones de acuerdo con esta invención muestran propiedades de rotura y residuales aceptables a temperatura ambiente y, en algunos casos, tienen un rendimiento en cierto modo superior cuando se comparan con las composiciones endurecibles anaerobias preparadas con aceleradores convencionales que se han aplicado y endurecido en los sustratos de acero o acero inoxidable. El menor olor mostrado por las formulaciones de la invención junto con la reducida toxicidad esperada de los constituyentes puede conducir a requisitos regulatorios menos rigurosos y como resultado puede resultar útil en algunas aplicaciones y entornos comerciales, y es otro

beneficio para estos compuestos como aceleradores del endurecimiento en composiciones endurecibles anaerobias.

REIVINDICACIONES

1. Una composición endurecible anaerobia que comprende:

- 5 (a) un componente de (met)acrilato;
 (b) una composición inductora del endurecimiento anaerobio; y
 (c) un compuesto mostrado en la estructura I



10 en la que

- 15 A es CH₂ o bencilo,
 R es alquilo C₁₋₁₀,
 R' es H o alquilo C₁₋₁₀, o
 R y R' tomados juntos pueden formar un anillo de cuatro a siete miembros condensado con el anillo benceno,
 R'' es opcional, pero cuando R'' está presente, R'' es halógeno, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, hidroxialquilo,
 hidroxialqueno, alcoxi, amino, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo o haloalquilo, y
 20 EWG es un grupo de retirada de electrones seleccionado entre el grupo que consiste en nitro, nitrilo, carboxilato y trihaloalquilo.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición inductora del endurecimiento anaerobio
 comprende un hidroperóxido seleccionado entre el grupo que consiste en hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de
 para-mentano, hidroperóxido de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de dibenzoílo, 1,3-
 25 bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de diacetilo, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de butilo, peróxido de p-
 clorobenzoílo, peróxido de t-butil cumilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-
 dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihex-3-ina, 4-metil-2, 2-di-t-butilperoxipentano,
 hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de 1,2,3,4-tetrametilbutilo y combinaciones de los mismos.

30 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un co-acelerador.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el co-acelerador se selecciona entre el grupo que
 consiste en aminas, óxidos de amina, sulfimidias, metales y fuentes de los mismos, ácidos, y mezclas de los mismos.

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

40 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos un estabilizador.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el estabilizador se selecciona entre el grupo que
 consiste en benzoquinona, naftoquinona, antraquinona, hidroquinona, metoxihidroquinona, hidroxitolueno butilado,
 45 ácido etilendiaminotetraacético o una sal de los mismos, y mezclas de los mismos.

8. Un método de uso como acelerador de endurecimiento para composiciones endurecibles anaerobias de un
 compuesto mostrado en la estructura I:



50 en la que

- 55 A es CH₂ o bencilo,
 R es alquilo C₁₋₁₀,
 R' es H o alquilo C₁₋₁₀, o
 R y R' tomados juntos pueden formar un anillo de cuatro a siete miembros condensado con el anillo benceno,

R" es opcional, pero cuando R" está presente, R" es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo o haloalquilo, y EWG es un grupo de retirada de electrones seleccionado entre el grupo que consiste en nitro, nitrilo, carboxilato y trihaloalquilo,

5

comprendiendo dicho método las etapas de:

(a) proporcionar una composición endurecible anaerobia que comprende un componente de (met)acrilato y una composición inductora del endurecimiento anaerobio;

10 (b) proporcionar como acelerador del endurecimiento para la composición endurecible anaerobia, un compuesto mostrado en la estructura I:



15

en la que

A es CH₂ o bencilo,

R es alquilo C₁₋₁₀,

R' es H o alquilo C₁₋₁₀, o

20

R y R' tomados juntos pueden formar un anillo de cuatro a siete miembros condensado con el anillo benceno,

R" es opcional, pero cuando R" está presente, R" es halógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialqueno, alcoxi, amino, carboxilo, nitroso, sulfonato, hidroxilo o haloalquilo, y

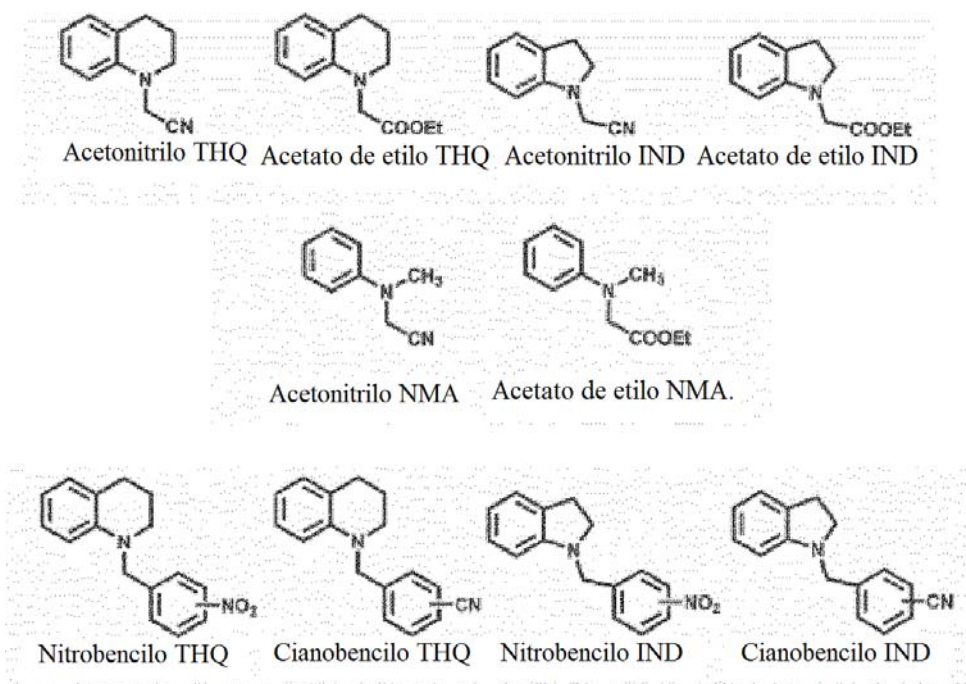
EWG es un grupo de retirada de electrones seleccionado entre el grupo que consiste en nitro, nitrilo, carboxilato y trihaloalquilo, y,

25

(c) exponer la composición anaerobia endurecible y el acelerador del endurecimiento a condiciones favorables para endurecer la composición.

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

30



35

10. Un compuesto que tiene la estructura:

ES 2 768 767 T3

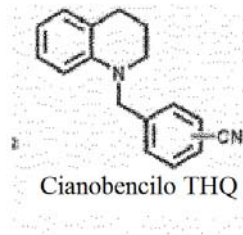


FIG. 1

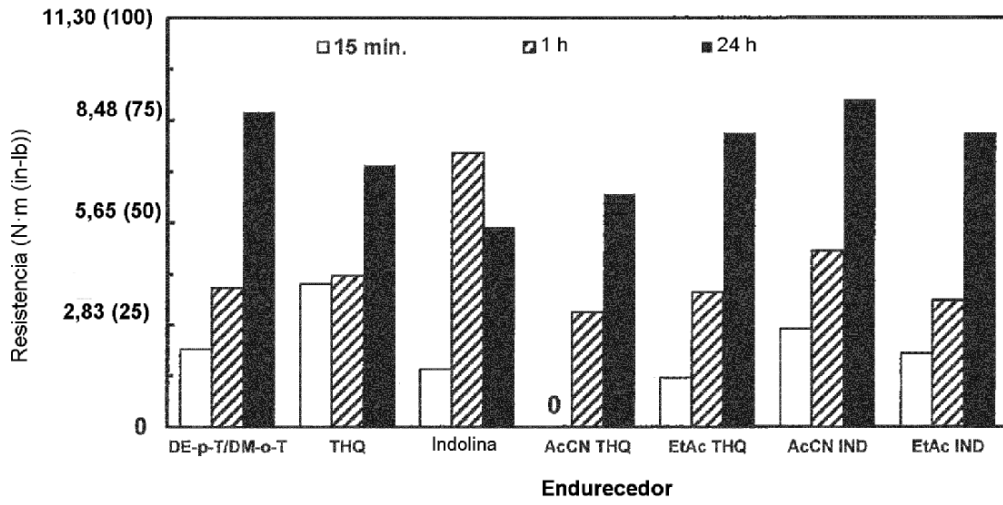


FIG. 2

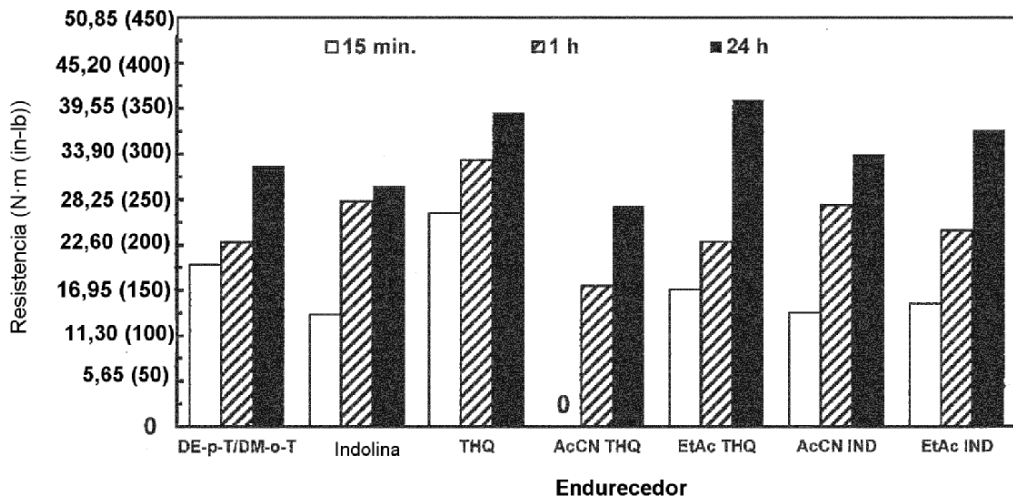


FIG. 3

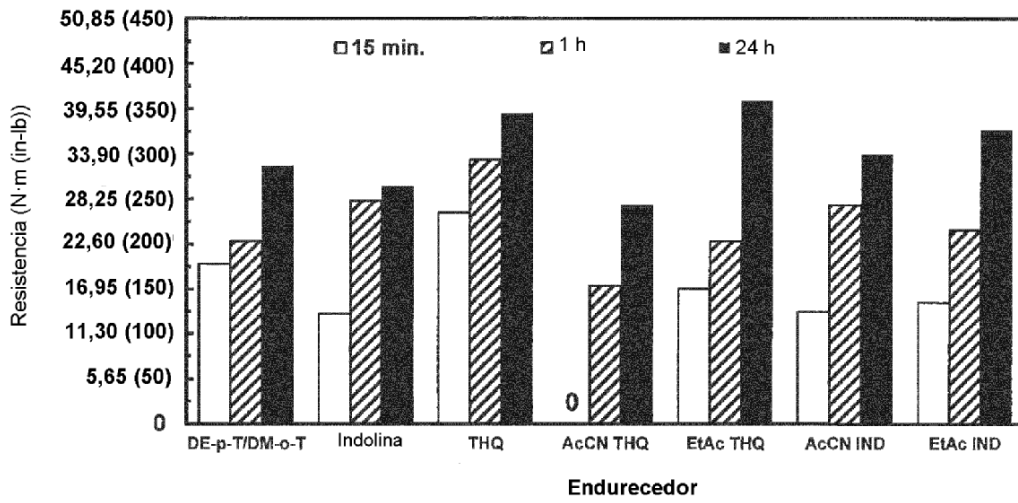


FIG. 4

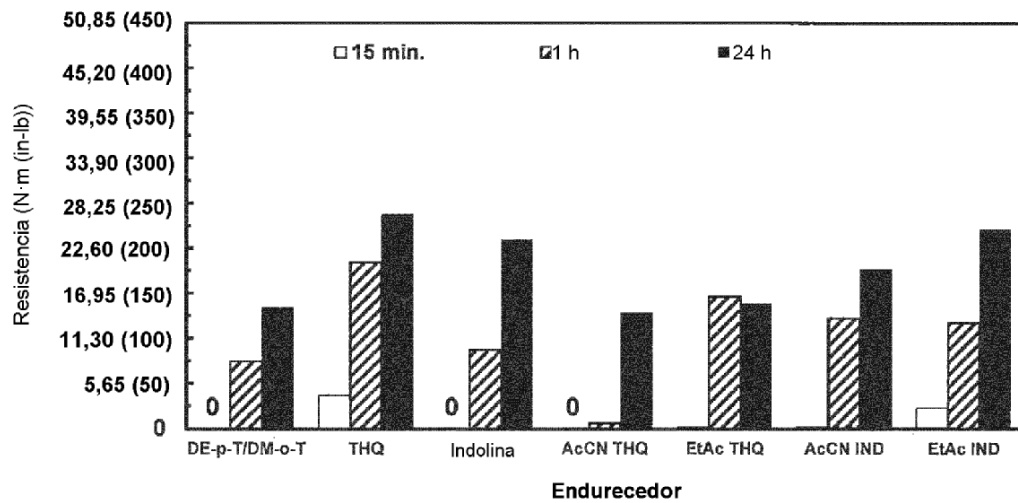


FIG. 5

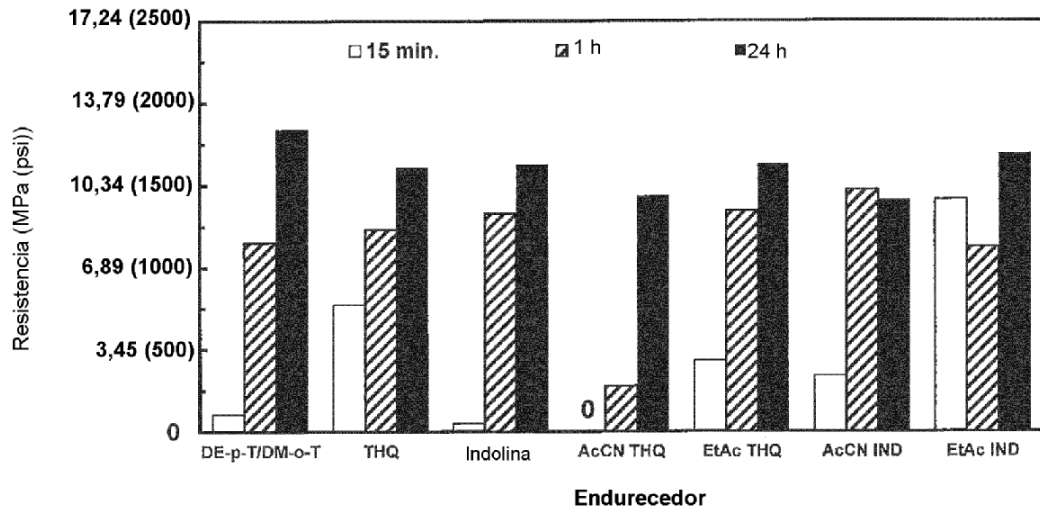


FIG. 6

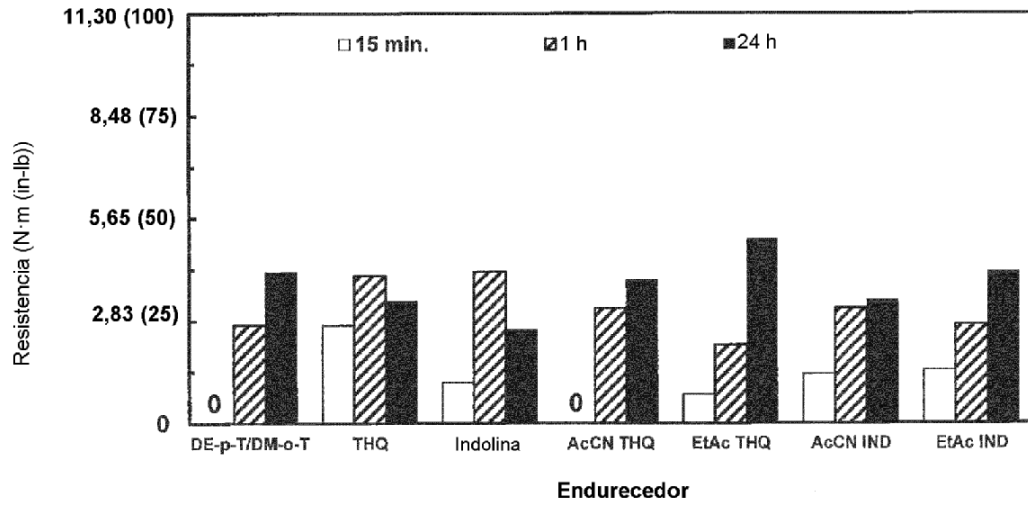


FIG. 7

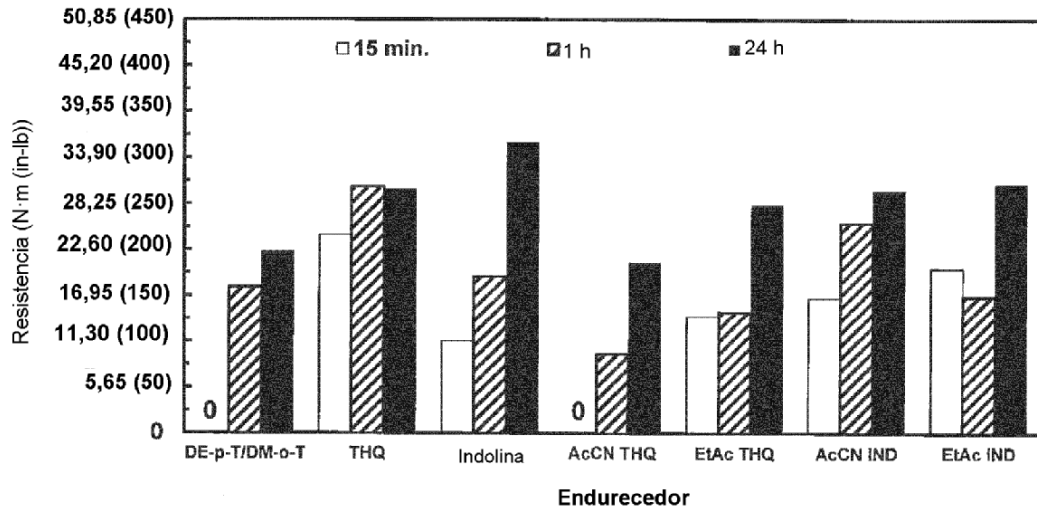


FIG. 8

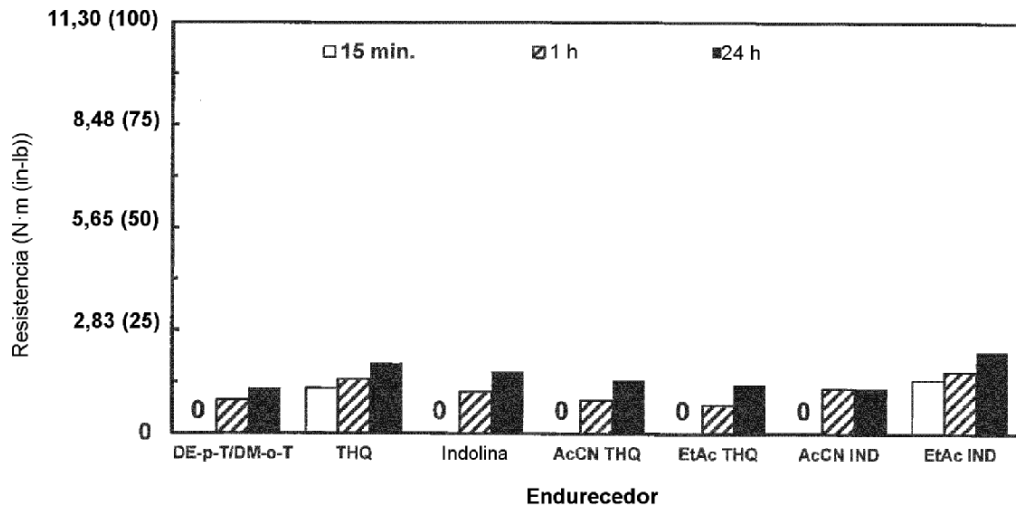


FIG. 9

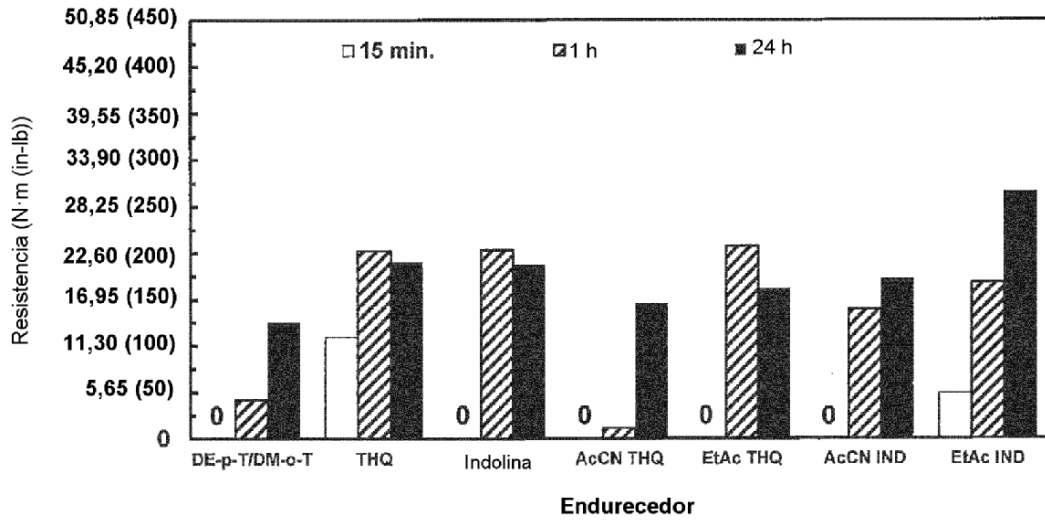


FIG. 10

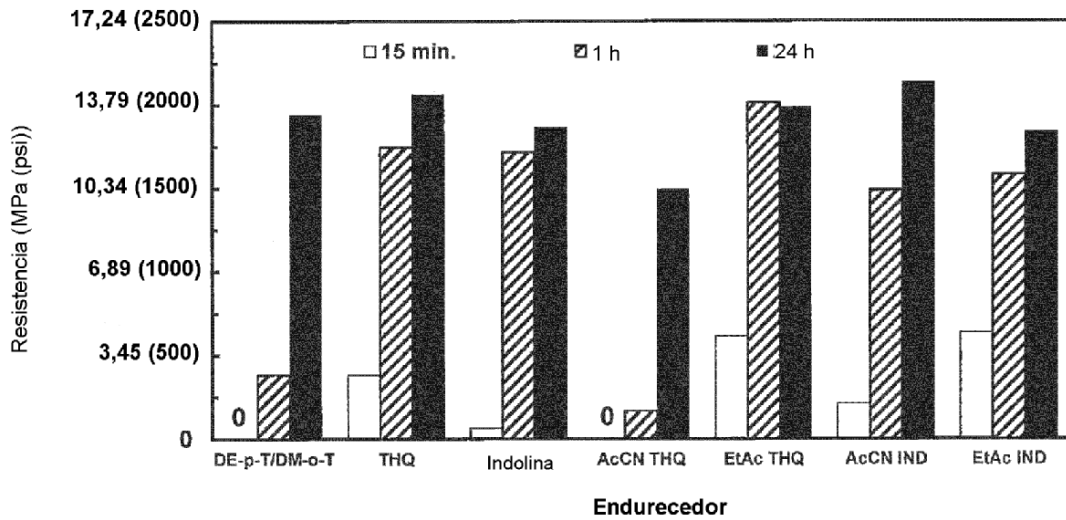


FIG. 11

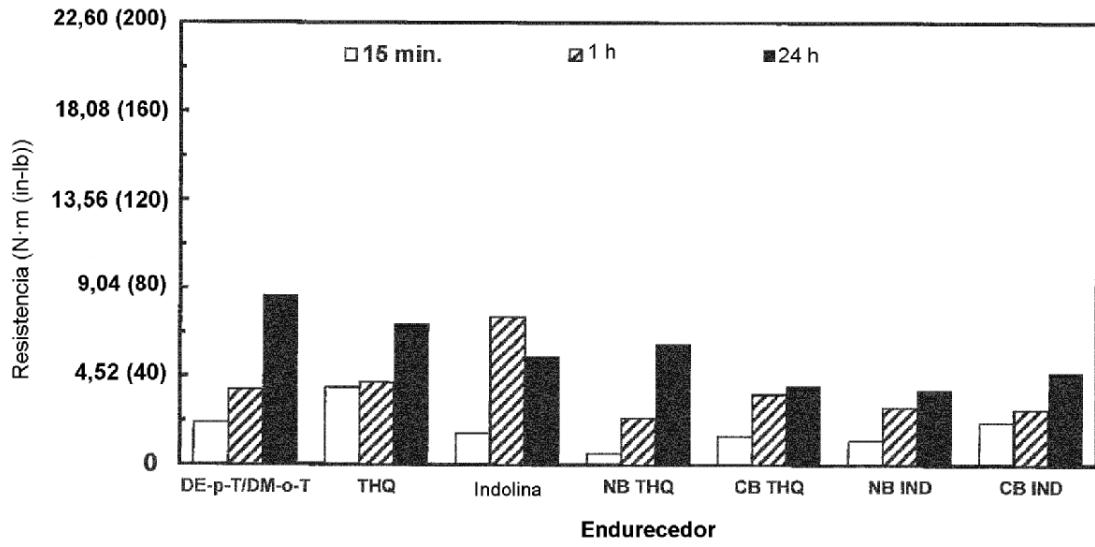


FIG. 12

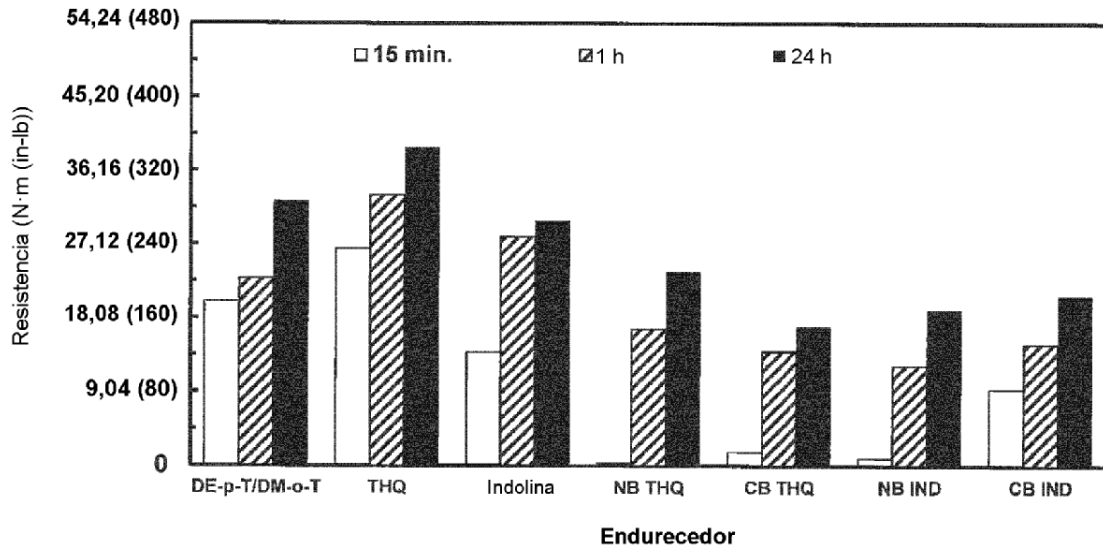


FIG. 13

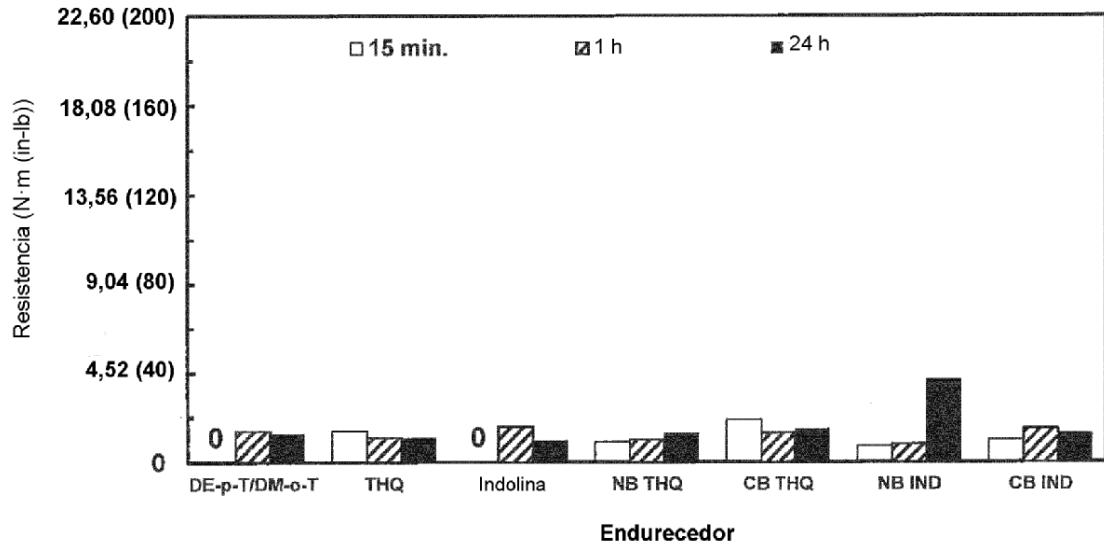


FIG. 14

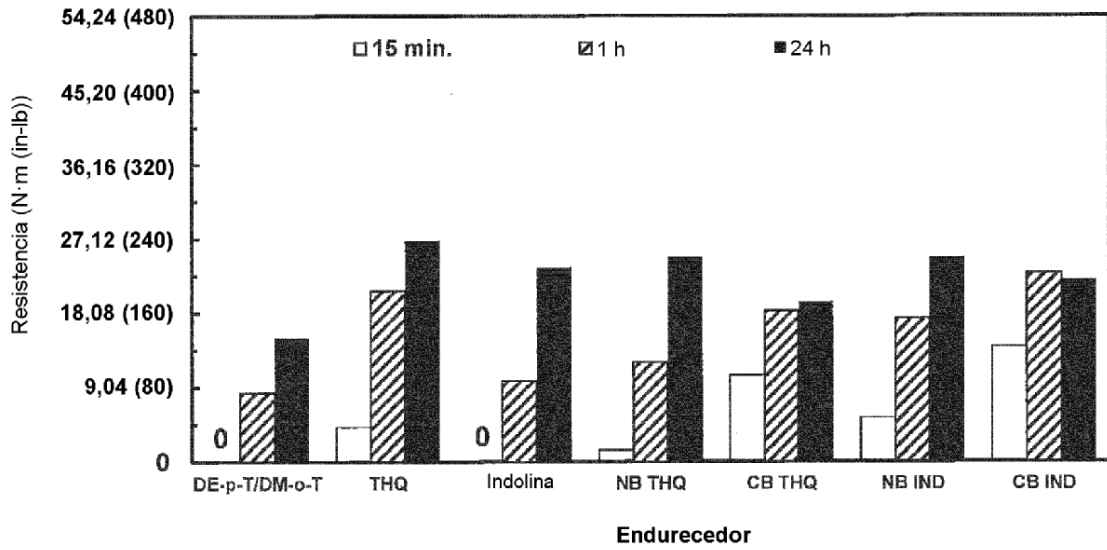


FIG. 15

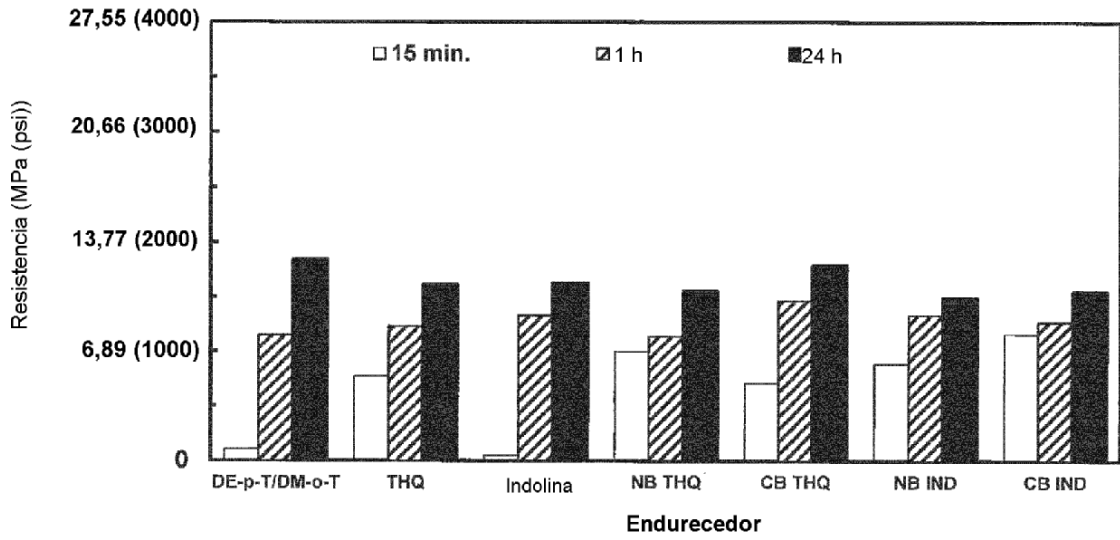


FIG. 16

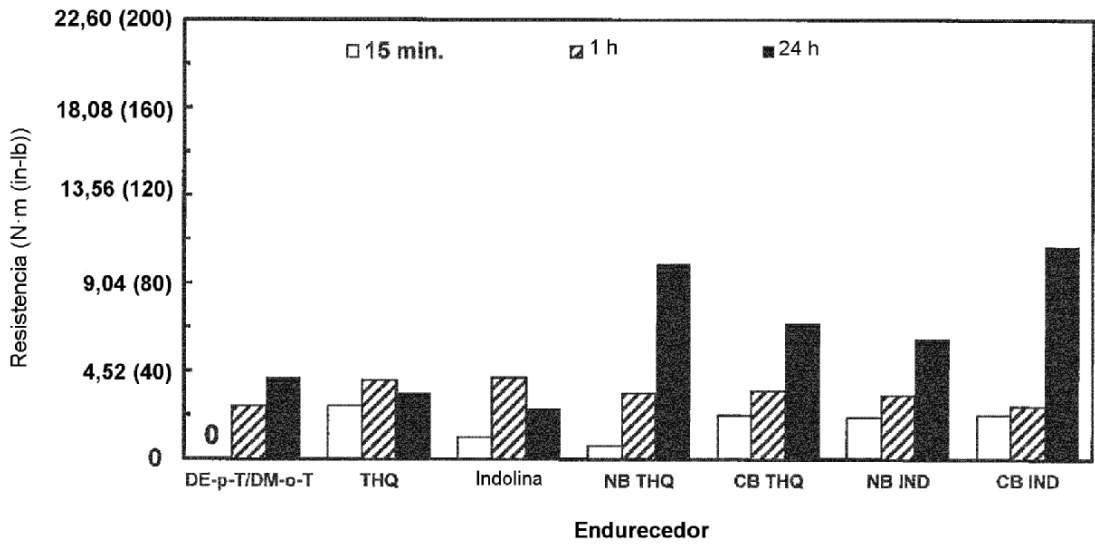


FIG. 17

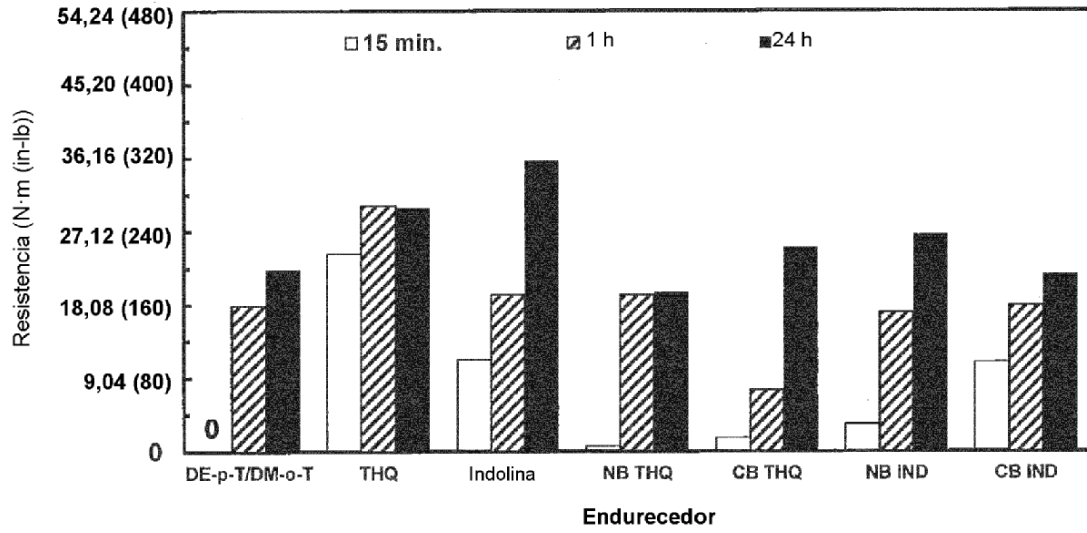


FIG. 18

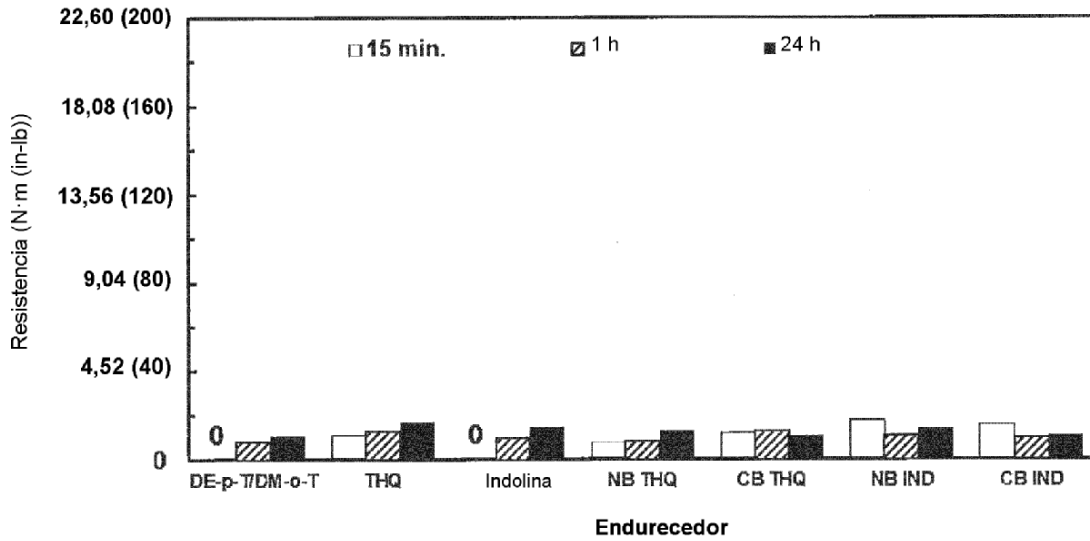


FIG. 19

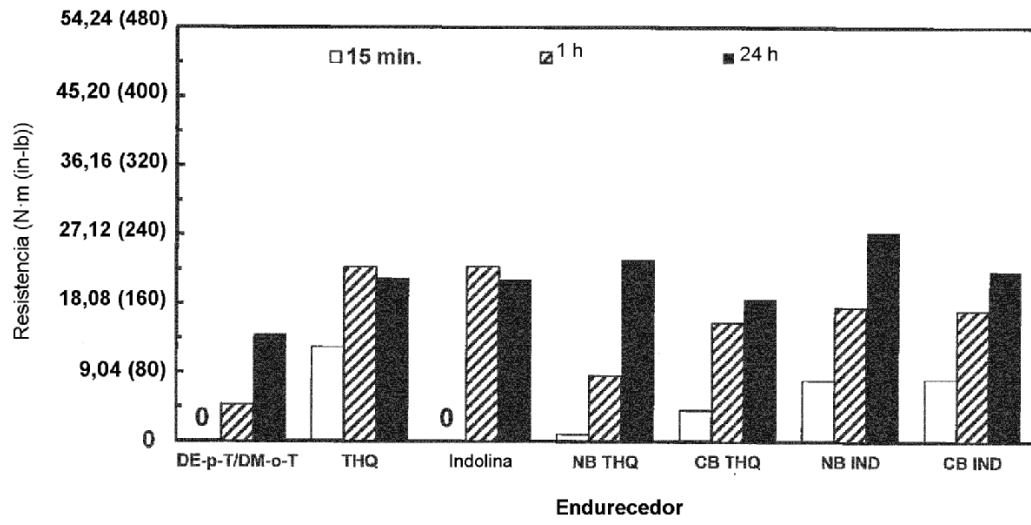


FIG. 20

